

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА имени А. Н. БЕКЕТОВА**

С. М. ЗОЛОТОВ

**АКРИЛОВЫЕ КЛЕИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ
СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ**

ХАРЬКОВ – ХНУГХ им. А. Н. БЕКЕТОВА – 2015

УДК 691.58
ББК 30.4
3-80

Автор:

С. М. Золотов, кандидат технических наук, доцент

Рецензенты:

Е. В. Кондращенко, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительного производства и строительных материалов Харьковского национального университета городского хозяйства имени А. Н. Бекетова;

В. К. Жданюк, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительства и эксплуатации дорог Харьковского национального автомобильно-дорожного университета;

А. Г. Вандаловский, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов и изделий Харьковского национального университета строительства и архитектуры

Рекомендовано к печати

**Ученым советом ХНУГХ им. А. Н. Бекетова,
протокол № 14 от 21 августа 2015 г.**

Золотов С. М.

3-80 Акриловые клеи для соединения строительных конструкций : монография / С. М. Золотов; Харьк. нац. ун-т гор. хоз-ва им. А. Н. Бекетова. – Харьков : ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2015. – 184 с.

ISBN 978-966-695-381-3

В монографии рассмотрены теоретические вопросы структурообразования и технологии применения полимерных клеев на основе акриловых мономер-полимерных систем в строительной индустрии. Изложены закономерности формирования структуры наполненных и модифицированных полимерных клеев в процессе их получения и нанесения, прослежена связь структуры наполненных систем с их свойствами и обоснованы современные технологии стыковки строительных конструкций. Отдельные главы посвящены применению акриловых клеев в различных конструкциях и разных условиях эксплуатации, прогнозированию работоспособности клеевых соединений и экономической эффективности применения клеев.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Строительство», аспирантам, преподавателям вузов и специалистам в области проектирования, строительства и реконструкции зданий и сооружений.

УДК 691.58

ББК 30.4

ISBN 978-966-695-381-3

© С. М. Золотов, 2015

© ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Раздел 1 Общие сведения о клеевых материалах	9
1.1 Классификация клеевых материалов	9
1.2 Клеи для соединения бетонных и железобетонных конструкций. Основные требования к конструкционным клеям	10
1.2.1 Общие сведения о составах клеевых композиций	12
1.2.2 Наиболее употребляемые клеи для соединения бетонных и железобетонных элементов строительных конструкций	20
1.2.3 Применение акриловых клеев в строительстве	24
1.3 Анализ существующих теоретических представлений о процессе склеивания	30
1.4 Взаимосвязь адгезионной и когезионной прочности со структурой акрилового клея	36
1.5 Соединение бетонных и железобетонных конструкций клеями	41
Раздел 2 Составы улучшенных акриловых клеев	46
Раздел 3 Технологические свойства акриловых клеев	55
3.1 Приготовление акрилового клея	55
3.2 Вязкость акрилового клея	58
3.3 Наполняемость модифицированного акрилового клея	62
3.4 Жизнеспособность акрилового клея	64
3.5 Время отверждения акриловых клеев	68
Раздел 4 Когезионные и физико-механические свойства акриловых клеевых композиций	79
4.1 Когезионные свойства акриловой клеевой композиции	79
4.1.1 Поверхностное натяжение и поверхностная энергия	79
4.1.2 Метод Гиббса в рассмотрении поверхностных явлений	81
4.1.3 Определение поверхностной энергии связующего различного состава	83

4.1.4 Поверхностные свойства дисперсного наполнителя.....	85
4.1.5 Определение поверхностной энергии акриловых клеев различного состава	88
4.1.6 Определение работы когезии связующего и клея	89
4.2 Структура клеевого материала	91
4.2.1 Модель наполненной клеевой композиции	91
4.2.2 Объемные характеристики гранулометрического состава наполнителя	92
4.2.3 Расстояние между частицами наполнителя	96
4.2.4 Адгезионные взаимодействия на границе раздела фаз полимерной матрицы-наполнителя ..	100
4.3 Когезионная прочность и физико-механические свойства акрилового клея	101
4.3.1 Определение когезионной прочности акрилового клея	105
4.3.1.1 Прочность образцов при сжатии	105
4.3.1.2 Прочность образцов при растяжении	107
4.3.1.3 Прочность образцов при изгибе	109
4.3.1.4 Прочность образцов на срез	110
4.3.2 Деформационные свойства	112
4.3.3 Характер разрушения образцов акрилового клея.	116
4.4 Длительная прочность и деформативность акриловых клеев	122
4.4.1 Характер развития деформаций в образцах при длительно действующих нагрузках	122
4.4.2 Анализ результатов экспериментов на длительную прочность акриловых клеевых систем	125
4.5 Усталостная прочность акриловых клеев	129
Раздел 5 Технология соединения элементов строительных конструкций и проверка напряженного состояния клеевой системы	133
5.1 Выбор клея и основные принципы склеивания металлов и железобетонных конструкций	133

5.2	Конструирование клеевых соединений металлов и основные экспериментальные исследования напряженного состояния анкерных систем	141
5.2.1	Основные условия конструирования клеевых соединений металлов	141
5.2.2	Экспериментальные исследования напряженного состояния клеевой анкеровки арматурных стержней серповидного профиля при кратковременном воздействии выдергивающего усилия	143
Раздел 6	Акриловые клеи в строительных конструкциях	159
6.1	Применение акриловых клеев для анкерноустойчивых строительных конструкций	159
6.2	Другие области применения акриловых клеев в строительстве	169
	Список использованной литературы	171

ВВЕДЕНИЕ

В решении экономических и социальных задач, стоящих перед страной, исключительно важная роль принадлежит капитальному строительству. Возведение новых, перевооружение и реконструкция старых промышленных и сельскохозяйственных предприятий, жилищно-гражданских, транспортных и гидротехнических сооружений основывается на применении эффективных материалов и конструкций, использовании современной техники и технологии, оптимальных форм организации и управления строительством. Важнейшая проблема повышения эффективности и качества строительства в улучшении технологичности архитектурно-планировочных и конструктивных решений возводимых зданий и сооружений и, главным образом, в совершенствовании методов возведения строительных объектов. В настоящее время в технологии строительного производства определяющим является снижение трудоемкости и себестоимости, а также улучшение качества строительно-монтажных работ. Основное назначение технологии – переработка материалов и полуфабрикатов с целью получения готовой продукции. Укладывая материалы в дело, следует постоянно думать об их соединении друг с другом. Одним из видов соединения является склеивание, которое давно и с успехом применяется в технике вообще, и в строительстве, в частности. С появлением высокопрочных синтетических клеев стало возможным склеивать также и несущие строительные конструкции.

Широкое применение склеивания в технике объясняется тем, что с помощью минеральных, органических и комбинированных клеев (адгезивов) удается получать прочные и надежные соединения материалов и конструкций, причем лучше и экономичнее, чем каким-либо другим способом. В некоторых же случаях склеивание является и единственно возможным методом соединения. Уже давно минеральные и органические (природные) клеи применяются для соединения камней, кирпичей, дерева, бумаги, картона, облицовочных плиток для стен и полов и других материалов. Для улучшения адгезионных свойств строительных растворов (минеральных клеев) в них издавна вводили органические добавки. С появлением высокопрочных синтетических клеев появилась возможность соединять с их помощью несущие строительные конструкции, испытывающие значительные статические, динамические, вибрационные и прочие нагрузки. Такие клеи обеспечивают достаточную термо-, огне- и морозостойкость клеевых соединений, а также

их устойчивость под действием влаги, растворителей, кислот, щелочей, грибов и т.п.

С помощью эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых и других клеев стало возможным создание клееных деревянных и армированных деревянных, а также комбинированных (например, металло-бетонных) конструкций, а также соединять (склеивать), ремонтировать и усилить бетонные, железобетонные, армокаменные, армоцементные и металлические конструкции в промышленном, гражданском, гидротехническом и транспортном строительстве. Обеспечивая ценный комплекс конструкционных свойств, клеи в то же время позволяют значительно улучшить и технико-экономические показатели, в первую очередь, снизить трудоемкость работ.

Большое значение в строительстве имеет также возможность применения клеевых материалов в серийном производстве, обуславливающая их высокую экономическую эффективность. Каждая тонна полимерных клеев освобождает 4,5 т металла или 1,8 т крепежа из метизов. Удельная трудоемкость изготовления клеевых соединений в 1,6-2,2 раза ниже, чем традиционных (сварных, болтовых, заклепочных). Это позволяет получить на 1 т клеев от 6 до 11 тыс. чел./ч. прямой экономии трудозатрат.

Так, при строительстве, эксплуатации, реконструкции промышленных предприятий приходится проводить работы по монтажу и установке на возводимых и существующих фундаментах оборудования, технологических линий и других вспомогательных устройств. Поэтому важное значение имеет использование рациональных методов крепления к фундаментам, бетонным или железобетонным конструкциям технологического оборудования, так как ежегодно для этих целей применяются миллионы анкеров. Особенно это относится к предприятиям металлургической, машиностроительной, горнорудной, химической и некоторых других отраслей промышленности. Например, объем бетона фундаментов под оборудование прокатного стана составляет до 6000 м³, в число анкерных болтов от 5 до 17 тысяч штук. Известно, что при реконструкции стана до 50% общих трудовых затрат расходуется на работы, связанные с переустройством фундаментов и анкероустановочными операциями. Поэтому применение клеев эпоксидных, силоксановых и акриловых для установки фундаментных болтов позволяет сократить расход до 3,5 т (болты диаметром 24 мм), механизировать процесс создания отверстий под болты, и приготовления клея. Кроме того, снизились трудовые затраты на 30%, расход бетона на 100% (для заделки шанцев) и сократилось время монтажа.

В последние годы ряд научно-исследовательских, проектных и строительных организаций, а также вузов Украины и СНГ, разработали и внедрили ряд технологий по созданию клеевых соединений типа соединения старого бетона с новым, клеевой анкеровки арматурных стержней и фундаментных болтов, приклейки крепежных узлов оборудования и инженерных коммуникаций.

Для этого использовались клеи с различными связующими.

В настоящей монографии излагаются сведения об акриловых клеях, составы которого разработаны в Харьковском национальном университете городского хозяйства имени А. Н. Бекетова при участии автора. Эти клеи получили значительное распространение для соединения строительных конструкций как бетонных и железобетонных элементов, так и анкеровки стальных стержней различного профиля в бетон.

РАЗДЕЛ 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КЛЕЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

1.1 Классификация клеевых материалов

Многообразие клеевых материалов создает трудности в их выборе для применения и маркировки. Учитывая запросы практики, ни один из отличительных признаков не может в настоящее время считаться универсальным. Например, классификация клеевых материалов по признаку механизма адгезионного взаимодействия неприемлема для техники, деление адгезивов на термопластичные и термореактивные более пригодно для разработчиков, чем потребителей клеев, такие признаки как термостабильность, водостойкость и т. п. не учитывают химической природы клеевых материалов, определяющей специфику их отверждения и модификации.

Очевидно, наиболее эффективна схема классификации клеевых материалов, учитывающая все существующие подходы и позволяющая осуществить рациональную маркировку адгезивов.

По химической природе клеи разделяют на натуральные и синтетические. К первым относят животные, растительные и минеральные (по признаку происхождения); ко вторым – неорганические (керамические, силикатные, цементные) и полимерные, то есть в соответствии с терминологическими рекомендациями эластомерные (в зависимости от условий отверждения – вулканизирующиеся и самовулканизирующиеся) и пластомерные (термопластичные и термореактивные), а также комбинированные (эластомерно-пластомерные) клеевые материалы. Товарный вид последних – твердые, пастообразные и жидкие (растворные и безрастворные) клеи – определяет выбор как оборудования для применения клея, так и основных технологических параметров процесса его использования.

К эксплуатационным признакам относят условия отверждения (температура процесса), а также стойкость клеевых соединений к механическим (деформативность) и агрессивным (вода, температура, активные среды) воздействиям. Области применения клеев определяются такими свойствами адгезивов, как их компонентность и жизнеспособность.

Перечисленные признаки даны ниже в классификационной схеме.

Использование приведенной схемы в полном объеме обеспечивает возможность разработки рациональных приемов выбора клеевых материалов.

Схема классификации клеевых материалов

1. Природа основного компонента клеевого материала:

- *Клеи натуральные*: животные, альбуминовые, белковые, костные, мездровые, рыбные, растительные, декстриновые, крахмаловые, латексные, натурально-каучуковые, целлюлозные, минеральные, асфальтовые, битумные, восковые;

- *Клеи синтетические*: неорганические, керамические, силикатные, цементные, эластомерные, вулканизуемые, самовулканизирующиеся, пластомерные, термопластичные, термореактивные, композиционные.

2. Товарный вид клеевого материала:

- *Клеи твердые*: гранулированные, пленочные, порошковые, прутковые, расплавы;

- *Клеи пастообразные*: герметизирующие, чувствительные к давлению.

- *Клеи жидкие*: безрастворные, мономерные, олигомерные, полимерные, растворные на основе: водной (дисперсные), органической (дисперсионные), эмульсионной.

3. Условия отверждения клеевого материала: холодного отверждения, термического отверждения, влагоотверждаемые, универсально-отверждаемые.

4. Жизнеспособность клеевого материала: секунды, часы, месяцы, неограниченно жизнеспособные.

5. Компонентность клеевого материала:

- *Клеи*: однокомпонентные, двухкомпонентные, многокомпонентные, раздельного нанесения на субстраты.

6. Деформативность клеевого соединения: склейки жесткие, склейки эластичные.

7. Эксплуатационные свойства клеевого соединения:

- *Клеи*: водостойкие, маслобензостойкие, коррозионно-стойкие, растворителестойкие, светостойкие, температуростойкие, специального назначения.

1.2 Клеи для соединения бетонных и железобетонных конструкций.

Основные требования к конструкционным клеям

Склеивание металлических, бетонных и железобетонных конструкций наиболее важная и обширная область применения клеев. Такие клеевые соединения должны обладать высокой прочностью, долговечностью в различных климатических условиях, термостойкостью.

Разумеется, полимер составляет основу клея, и выбор полимера является первым и решающим шагом при создании клея для соединения конструктивных материалов. При выборе клеящего полимера необходимо учитывать не только его химическую природу, концентрацию и взаимное расположение функциональных групп, но и молекулярно-массовое распределение, полидисперсность и другие особенности химического строения [1]. Как правило, использование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением обеспечивает получение клеев со стабильными свойствами. Немаловажную роль играет и чистота исходного полимера, так как наличие некоторых примесей может катастрофически снижать адгезионную прочность. В состав клеевой композиции помимо полимера входят наполнители и стабилизаторы, пластификаторы и загустители, тиксотропные добавки и другие компоненты. При создании конкретного клея необходимо четко представлять себе, как эти вещества будут влиять на свойства клея и прочность клеевого соединения, какие химические реакции будут протекать между компонентами клеевой системы, а также между адгезивом и субстратом. В ряде случаев, что имеет место при использовании клея в строительстве, полимерной клеевой системе необходимо придать особые, специфические свойства: биостойкость, негорючесть или способность к самозатуханию. Это достигается введением в клеевую композицию соответствующих компонентов.

К конструкционным клеям предъявляются следующие требования [2]:

- клей должен быть нейтральным по отношению к склеиваемым материалам, то есть не вызывать коррозии и не способствовать ее развитию;
- отверждение клея должно происходить без выделения летучих веществ, так как они неизбежно вызывают поры в шве и появление внутренних напряжений, ослабляющих клеевые соединения;
- необходимо, чтобы клей не был хрупким, обладал водо- и влагостойкостью и стойкостью к действию других жидкостей, с которыми он может соприкасаться (бензин, минеральные масла и др. агрессивные среды);
- клеевой шов не должен быть более жестким, чем склеиваемые материалы, во избежание преждевременного разрушения вследствие концентрации напряжений;
- для склеивания наиболее подходящими являются клеи, отверждающиеся при нормальной температуре и низком давлении. Поэтому во избежание внутренних напряжений клей при отверждении должен иметь малую усадку, а также термическое расширение, близкое к температурному расширению склеиваемых материалов;

- клей должен иметь достаточную жизнеспособность, низкую вязкость, хорошую зазорозаполняемость, достаточно быстро отверждаться и не требовать сложного оборудования для его применения;

- клей не должен быть дефицитным и дорогим. Одним из важнейших показателей конструктивных клеев является термостойкость. Для соединения бетонных и железобетонных конструкций они делятся на группы: конструкции термостойкие до 80 и 150 °С.

Итак, при создании полимерных клеев с заранее заданными свойствами необходимо правильно выбрать клеящий полимер, отвердитель и остальные компоненты системы, а также разработать технологию изготовления клея, способ подготовки поверхности субстратов под склеивание данным клеем и технологию его применения. Только комплексное решение этих вопросов может обеспечить надежность работы клеевой конструкции в процессе эксплуатации.

1.2.1 Общие сведения о составах клеевых композиций

Клеевые композиции обычно включают основу (связующее) структурирующий агент (отвердитель), наполнитель, растворитель, ингредиенты общего (пластификатор и т. д.) и специального (адгезионные добавки) назначения. Кратко рассмотрим роль каждого из этих компонентов, а также основные возможности повышения эффективности их действия.

Связующие клеевых композиций. Химическая природа и старение полимеров – основ клеевых композиций – определяют комплекс основных адгезионных и когезионных характеристик состава. Наиболее существенное значение имеют вид, число и характер распределения функциональных групп в молекулярной цепи, природа и размер боковых цепей, число узлов, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полимера. Оптимальное сочетание этих признаков характерно для полимеров адгезионного назначения, которые отличаются повышенной поверхностной энергией и значением когезионных параметров, отвечающих наиболее эффективному смачиванию и растеканию [3].

Обычно в качестве основного компонента клеевых композиций используют полимеры общего назначения. К таким полимерам относят производные поливинилацетата и их сополимеры, азот- и галогензамещенные диеновые эластомеры, полиуретаны, полиэферы [4].

Самостоятельная группа адгезивов – мономерные соединения. Особенностью их использования является формирование пространственных структур и сетки межфазных связей непосредственно в процессе склеивания. К мономерным адгезивам относятся цианакрилаты, диметилвинилэтинилкарбинол (карбонильный клей), диакрилатгликоли (анаэробные клеи, отверждаемые без доступа кислорода воздуха). Экономически применение таких продуктов более оправдано, чем полимеров. Мономерные адгезивы отличаются повышенной технологичностью за счет низкой вязкости, отсутствия растворителей, возможности регулирования свойств в широких пределах. К их недостаткам принадлежит способность развивать увеличенные внутренние напряжения, снижающие долговечность склеек [5].

Промежуточной группой адгезивов являются олигомеры, сочетающие достоинства как полимерных, так и мономерных клеев. Именно эта группа находит наибольшее распространение в технике склеивания. В нее входят полиуретаны, непредельные олигоэфиры, фенолальдегидные и эпоксидные смолы. Адгезионные свойства олигомеров регулируют их модификацией полимерными продуктами, другими олигомерами, структурирующими агентами. Адгезионная способность названных соединений обусловлена наличием в их составе адгезионноактивных групп в основной или боковой цепях, а также общей гибкостью макромолекул [6].

При склейке строительных материалов особое значение имеют неорганические клеи. Для них адгезионные свойства обусловлены процессом образования неорганического полимера в дисперсных средах, что предопределяет специфику разработки и применения адгезивов [7].

Наиболее практическое значение в строительной практике находят мастики на основе портландского и глиноземистого цемента, а также натриевого и калиевого жидкого стекла. В настоящее время большинство клеев на основе неорганических вяжущих содержит органический компонент. Так, в их составы на основе цементов вводят поливинилацетатную дисперсию и стабилизированные латексы различных синтетических каучуков, а в клеи на основе жидкого стекла вводят фуриловый спирт и водорастворимые эпоксидные олигомеры.

Модели полимера, включающие адгезионноспособные группы в основной цепи, отвечают за линейные полигексатриены. Исследование свойств клеевых соединений, полученных с их применением, свидетельствует о наибольшем эффекте именно для азотсодержащих гетерилзамещенных полигексатриенов: если в среднем сопротивление склеек сдвигу составляет около

10 МПа, то в этом ряду минимальное значение равно 12,7, а максимальное – 21,4 МПа. Дополнительный рост адгезионной способности наблюдается при переходе к галогенированным полигексатриенам: при применении хлорированных, бромированных и иодированных поли-2-галоген- и поли-2-метил-4-галогенгексатриенов в качестве адгезивов разрушение склеек происходит не по приповерхностным слоям резиновой части образца, а глубоко по ее объему [8].

Второй из моделей отвечают полимеры с адгезионноспособными группами в боковых цепях. По химической природе к ним близки карбоцепные амид- и уретансодержащие полимеры, боковые цепи которых включают азотосодержащие $NH - CO$ или $NH - CO - O$ группы в сочетании с двойными связями. Как следствие, соответствующие склейки металлов характеризуются высокими прочностными свойствами: только для карбоцепных амидосодержащих полимеров наблюдаемый прирост прочности по сравнению с прочностью промышленных продуктов близкой к химической природе (поли-N-металакриламидом) составляет не менее 150-160 %.

Отвердители клеевых композиций. Большинство клеев требует обязательного введения в состав отвердителя (структурирующего агента), роль которого заключается в формировании пространственных структур [9]. По механизму действия отвердители могут быть отнесены либо к сшивающим агентам (тогда трехмерная структура образована за счет только исходного полимера), либо к продуктам, вступающим в обменные процессы (тогда трехмерная структура состоит из основных цепей исходного полимера и поперечных цепей – отвердителя). К первым принадлежат различные радикальные продукты, например перекиси; кислоты Льюиса, например комплексы BF_3 ; окислительно-восстановительные системы, например перекисно-карбоксилатные. Применение отвердителей сшивающего типа широко распространено в адгезивах на основе полимеров, включающих функциональные группы, способные к пост-реакциям; при этом когезионная прочность соответствующих структур относительно невысока ввиду отсутствия четко выраженных поперечных ковалентных связей. Структурирующие агенты второго типа более специфичны, их выбор определяется конкретной химической природой функциональных групп основного компонента. Применение таких агентов обеспечивает достижение комплекса повышенных физико-механических характеристик адгезивов за счет повышения прочности систем, а также обеспечения возможности контакта адгезионных центров полимера с активными центрами поверхности субстрата. При этом важно отметить, что

для обеспечения хороших эксплуатационных характеристик клеевых соединений все реакционноспособные группы клеящей системы при проведении процесса отверждения должны вступить в химическую реакцию. Это достигается при эквимолекулярном соотношении компонентов – полимера и отвердителя. Поэтому завершению процесса отверждения способствует правильно подобранные температура и продолжительность отверждения, а также использование соответствующих катализаторов, выполняющих роль ускорителей.

Не останавливаясь на рассмотрении структурирующих эластомеров серосодержащих соединений, достаточно полно освещенном в литературе, назовем еще одно направление выбора отвердителей клеевых композиций – применение не низко-, а высокомолекулярных продуктов. К ним относят, например, хлорсульфополиэтилен и другие галогензамещенные полимеры; эффективность их использования в адгезивах определяется не только механизмом структурирования, но и совместимостью с другими компонентами состава.

Наиболее широко в практике склеивания применяют структурирующие агенты, функциональные группы которых эффективно взаимодействуют с полимером – основой композиции. Ясно, что выбор природы отвердителя определяется конкретным составом адгезива.

Самостоятельной группой структурирующих агентов являются олигомерные продукты. Эффективность их применения обусловлена совместимостью с компонентами клея и отсутствием способности к выпотеванию. Одновременно достигается снижение уровня внутренних напряжений в склейке за счет более глубокого протекания процесса структурирования. Применительно, например, к эпоксидным клеям такими структурирующими агентами обычно являются олигоамиды или аддукты эпоксидов с аминами. В ряде случаев, исходя из природы основного компонента, целесообразно применение в качестве отвердителей полимеров с терминальными группами: Среди них наиболее распространены полидиеновые эластомеры с гидроксильными, карбоксильными, амидными или меркаптановыми группами, полиэфирдикарбоновые кислоты.

В число основных требований к природе отвердителей входят их полифункциональность, обеспечивающая возможность формирования пространственных структур. С другой стороны, учитывая, что комплекс адгезионных характеристик композиции определяется и природой отвердителя, в их состав также целесообразно вводить адгезионноспособные группы. И, наконец,

такие агенты должны содержать концевые группы повышенной реакционной способности; в этом случае отвердители по универсальности действия приближаются к сшивающим продуктам.

Этим требованиям отвечают, например, биуреты, образующиеся при взаимодействии диизоцианатов с водой. Концевые изоцианатные группы отличаются практически универсальной реакционной способностью по отношению к большинству полимеров. В отличие от продукта близкой химической природы – трифенилметантриизоцианата (лейконата) – основной скелет замещенных биуретов содержит атомы азота с неподеленными электронными парами, сопряженные с карбонильными группами, кроме того, подвижность NCO-групп существенно выше. Эти факторы приводят к тому, что эластомерные клеевые композиции, отверждаемые названными производными биурета, обеспечивают повышенную прочность резиновых и резинометаллических склеек; наиболее эффективно структурирование полиуретановых клеев.

Наполнители клеевых композиций. Введение наполнителей существенно изменяет комплекс физико-механических характеристик полимерных, в том числе клеевых систем, приводя к их упрочнению, снижению тангенциальных напряжений и коэффициента объемного расширения, повышению вязкости, теплостойкости придает им тиксотропные свойства и обеспечивает минимальную усадку при отверждении [10]. Введение в клеи наполнителей влияет на внутренние напряжения, как правило снижая их. Дело в том, что возникновение местных внутренних напряжений вокруг отдельных частиц наполнителя, направленных в разные стороны, может привести к тому, что суммарные напряжения будут ослаблены. Подобная модификация заметно изменяет и адгезионные характеристики клеевых композиций благодаря взаимодействию наполнителя с матрицей; не случайно эффект усиления эластомеров определяется главным образом адгезионным взаимодействием.

Как следствие, регулирование химической природы поверхности наполнителей позволяет в широких пределах изменять эксплуатационные свойства адгезивов. Так, наполнение эпоксидных композиций высокодисперсной двуокисью кремния (аэросилом) с аминными и амидными группами на поверхности приводит не менее чем к 75 %-ному росту прочности крепления стали, 15 %-ному повышению предела прочности отвержденных адгезивов. Выбор модификаторов поверхности наполнителей определяется и релаксационными характеристиками соответствующих систем. Поэтому наиболее целесообразно использовать в качестве модифицирующих агентов соедине-

ния адгезионного назначения, прежде всего низкомолекулярные, обладающие высокой сорбционной активностью. К таким соединениям относят триизоцианатные производные биурета. Обработка ими саж и аэросилов приводит к росту прочности крепления резин к металлам, наполненным эластомерными адгезивами. Одновременно увеличиваются и собственные когезионные свойства резиновых смесей.

К другим наполнителям, часто встречающимся в практике разработки адгезивов, принадлежат порошкообразные силикаты, кварцевая мука, графит, мел, сажа, алюминиевая пудра. Обеспечение основного требования к таким соединениям – мелкодисперсности – позволяет помимо перечисленных задач обеспечивать возможность сорбции наполнителем продуктов деструкции, компонентов адгезива, образующихся при склеивании при повышенных температурах.

Введение наполнителей позволяет не только снизить стоимость адгезивов, но и придавать им ряд специальных свойств, например, электропроводность за счет применения металлических порошков [11].

Растворители клеевых композиций. Выбор природы растворителя обусловлен составом клеевой композиции, а его количества – требуемой вязкостью адгезива и другими реологическими характеристиками последнего. Концентрация состава представляет важный технологический фактор, определяющий закономерности смачивания адгезивом поверхности субстрата и формирования толщины и однородности клеевого шва. В ряде случаев многокомпонентность клеевой системы требует применения не индивидуальных растворителей, а их смесей. При этом следует учитывать возможность синергетических эффектов. Конкретный выбор растворителя обусловлен природой компонентов адгезива. На практике наиболее часто используют бензин, этилацетат, гексан, метилэтилкетон, реже огнеопасные бензол и ацетон [12].

Процесс удаления растворителя при склеивании носит сложный характер, обусловленный природой реализуемых взаимодействий в системе, а также лимитированием испарения вследствие многослойности конструкции. Обычно после первоначального удаления избытка растворителя из композиции на второй стадии происходит гелеобразование. Выбор температурного режима склеивания и продолжительности последнего требует обязательного изучения кинетики удаления растворителя из адгезива.

Природа растворителя клеевых композиций определяет диффузионную способность полимерных компонентов и сказывается на модуле упругости высокомолекулярного субстрата, что в ряде случаев сильнее влияет на проч-

ность адгезионных соединений, чем значение межфазной энергии. Так, в зависимости от растворителя прочность крепления ряда полимеров к полистиролу может изменяться более чем на 100 %.

Учет перечисленных факторов достаточно затруднителен. Поэтому более перспективными считают безрастворные адгезивы – от олигомерных до пленочных и клеев-расплавов. Отсутствие в их составе растворителя повышает долговечность клеевых соединений, а также улучшает экономические и экологические параметры процесса склеивания [13].

Весьма перспективным является использование в составе клеев так называемых реакционноспособных растворителей (активных разбавителей). Эти соединения имеют низкую вязкость, способны растворять твердые продукты и вступать в химическое взаимодействие с компонентами клеев при отверждении. Для клеев, содержащих вместо органических растворителей и воды реакционноспособные растворители, не требуется открытая выдержка. Некоторые из этих продуктов являются пластификаторами клеев – флексбилизаторами. К реакционноспособным растворителям можно отнести моноэпоксидные соединения, смеси алифатических эпоксидных олигомеров с фенилглицидиловым эфиром (ЭФГ, УП-616, УП-624), гликоли и другие соединения [14]. Их применяют в качестве растворителей для эпоксидных клеев.

Компоненты общего назначения в клеевых композициях. К ним относят низко-, реже высокомолекулярные соединения, вводимые в композиции для регулирования их прочности, эластичности, скорости отверждения, стабильности к внешним воздействиям, повышения огнестойкости. Поэтому выбор природы и количества модификатора определяется эксплуатационными требованиями к клеевым соединениям. Так, наиболее распространенными типами катализаторов отверждения фенолформальдегидных клеев являются кислоты, эпоксидных клеев – кислоты Льюиса (например, трехфтористый бор и его комплексы, соли органических кислот), полиуретановых клеев – амины, металлоорганические соединения (например, 4,4-метилен-бис-2-хлоранилин, дибутилдилауринат олова), карбамидных клеев – сильные кислоты и их соли (например, щавелевая кислота, хлористый аммоний), термопластичных клеев – перекисные соединения, окислительно-восстановительные системы (например, перекись додецила, в том числе в сочетании с вторичными аминами), эластомерных клеев – обычно используемые ускорители вулканизации. Установлено, в частности, что введение в эпоксидные составы до 3% *p*-оксифенил- β -нафтиламина, салицилальмина меди в 1,5-2 раза повышает скорость склеивания. Для названных выше полигексатриеновых кле-

ев эффективность применения существенно возрастает при введении окислительно-восстановительной системы брома с перекисью дикумила [15].

Обычным путем повышения стабильности клеевых соединений к действию температуры, воды, активных сред является модификация адгезивов соответствующими стабилизаторами, выбор которых определяется природой и механизмом деструкции соответствующих полимеров.

Эффективными добавками, повышающими огнестойкость клеев и замедляющими процесс горения, являются наполнители, такие как каолин, тальк, карбонат кальция, гидроокись алюминия, порошкообразный асбест. Огнегасящие добавки (антипирены) в сочетании с элементоорганическими соединениями способствуют подавлению образования дыма при горении. Применение таких компонентов значительно снижает дымообразующую способность клеевых систем на основе полиэфирных и акриловых композиций [16].

Одной из основных причин недолговечности склеек является возникновение в них внутренних напряжений (поэтому не всегда оправдано чрезмерное повышение адгезионной способности элементов соединения). Влияние этого фактора снижается благодаря действию пластификаторов, одновременно увеличивающих подвижность макромолекулярных цепей. Существенное значение имеет содержание пластификатора, поскольку его избыток приводит к выпотеванию и образованию на поверхности субстрата и в зоне контакта промежуточных слоев. Наиболее эффективны модификации клеев на основе реактопластов и неорганических клеев диспергированной каучуковой фазой, причем максимальная прочность адгезионных соединений достигается при минимальной удельной поверхности раздела фаз [17].

Компоненты специального назначения в клеевых композициях. Введение в состав клеевых композиций адгезионных добавок является одним из основных путей повышения эффективности склеивания. Выбор природы таких компонентов определяется главным образом спецификой взаимодействия компонентов состава, а также требованиями к химической природе соединений адгезионного назначения.

Эффективность действия ингредиентов специального назначения основана также на изменении факторов реологической природы. Так, введение в композицию углеводородных смол, собственная адгезионная способность которых невысока, интенсифицирует развитие процессов растекания адгезива по поверхности субстрата. Другое направление регулирования реологических параметров адгезива основано на модификации поверхностно-

активными веществами (ПАВ), которые, сорбируясь на поверхности конденсированных фаз, изменяют ее энергетический спектр. Как следствие, введение ПАВ обуславливает изменение и прочностных свойств твердых тел.

1.2.2 Наиболее употребляемые клеи для соединения бетонных и железобетонных элементов строительных конструкций

При промышленном изготовлении строительных клеев в настоящее время в основном используются термореактивные смолы холодного отверждения типа фурфуrolацетоновых, полиэфирных, фенолоформальдегидных, карбамидных, значительно реже термопластичные.

Из фурановых смол в современной практике преимущественно применяют фурфуrolацетоновые смолы ФА, ФАМ и 4ФА. Исходными материалами для получения этих смол служат фурфуrol и ацетон.

Смола ФА представляет собой сложный продукт, состоящий из многих химических соединений: монофурфурилиденацетон – 52-56%, дифурфурилиденацетон – 20-26%, полимерные продукты – 2-3%, фурфуrol – 0,5%, ацетон – до 1%, зола – 0,1-0,3%.

Фурфуrolацетоновые смолы ФА и ФАМ представляют собой материал в виде однородной темно-коричневой жидкости с вязкостью 25-40 с по ВЗ-4. Важной особенностью этих смол является способность к длительному хранению даже при отрицательных температурах. В качестве наполнителя к таким смолам используется ангезитовая мука или кварцевый песок.

Фурфурилиденацетон является основным продуктом фурфуrolацетоновой смолы 4ФА. Он способен образовывать наиболее разветвленную пространственную сетку. Выполненные исследования [18] показывают, что композиции на основе смолы 4ФА обладают более высокой химической стойкостью и теплостойкостью. В то же время реакционная способность этой смолы значительно выше, чем у ФА или ФАМ. Этим объясняется малая жизнеспособность композиции на основе 4ФА после введения отвердителя (10-15 мин) и большая интенсивность реакции отверждения, сопровождаемая значительным выделением тепла. Малые сроки жизнеспособности затрудняют работу с этими смолами, а высокая температура саморазогрева вызывает значительные температурные напряжения, которые являются причиной более низких показателей прочности клеев. Так, предел прочности $R_{сж}$ образцов клеев в зависимости от вида связующего составляет для ФА, ФАМ и 4ФА соответст-

венно 95,4; 111 и 68 МПа.

К основным недостаткам этих клеев относятся многокомпонентность и возможность отверждения при температурах среды выше 10⁰С.

Полиэфирные клеи обладают удовлетворительной вязкостью, прочностью и хорошей адгезией к бетонам и металлам. Для анкеровки арматуры используется клей «Изо-эфир», состоящий из полиэфирной смолы ПН-1 – 23%, отвердителя – гидропероксида изопропилбензол (гипериза) – 1,4%, ускорителя отверждения – стирольного раствора нафтената кобальта – 1,8%, модификатора – полиизоцианата – 9,2%, наполнителя – порошок андезита, диабаз с удельной поверхностью от 2000 до 5000 см²/г – 64,6%. Клей отличается высокой когезионной прочностью ($R_{сж}$ = 50-55 МПа, $R_{расп}$ = 11,5-14 МПа, модуль упругости $E = 0,15-0,09 \times 10^3$ МПа). Адгезия его к бетону выше прочности бетона на разрыв [19].

Недостатками полиэфирных клеев является многокомпонентность, малый срок хранения (2-3 месяца), необходимость введения тонкомолотых наполнителей с $W < 2\%$, токсичность, взрывоопасность (при одновременном введении гипериза и нафтената кобальта).

В состав связующего на основе полиэфиракрилатных смол входят: олигомер ТГМ-3-83%, тиоколовый герметик У-30м – 10%, гипериз – 2%, нафтенат кобальта – 4% и метилвинилаэросил – 1%.

Как уже отмечалось, полиэфиракрилатные клеи при нормальной температуре обычными системами отверждаются крайне медленно. Введение в состав связующего наполнителей еще в большей мере снижает скорость полимеризации, так как в этом случае отсутствует термическое ускорение реакции. Добавка метилвинилаэросила в связующее способствует улучшению контакта связующего с наполнителем и формированию более плотной структуры, что приводит к повышению прочности при растяжении и изгибе [20].

В строительстве довольно широко используются силиконовые клеи. В состав таких клеев входят 3 мас.-ч. жидкого натриевого стекла с модулем 1,8-2,0, 5 мас.-ч. сухой молотой смеси и 2 мас.-ч. кварцевого песка. Добавляют 0,01% алюминиевой пудры от массы сухой молотой смеси.

Жидкое стекло применяют товарной поставки. Для уменьшения его силикатного модуля, характеризующий выход кремнезема в раствор (отношения окиси кремния к окиси натрия или калия), добавляют едкий калий в твердом виде. Сухая молотая смесь состоит из 35% гранулированного до-

менного шлака влажностью до 0,5%, 40% кварцевого песка $W < 0,5\%$ и 25% технического кремнефтористого натрия. Составляющие молотой смеси имеют удельную поверхность 5000-7000 см²/г.

Прочность силикоанового клея при сжатии в условиях отверждения при нормальной температуре составляет более 40 МПа.

Существенными недостатками этих клеев является многокомпонентность, щелочность, необходимость измельчения смеси, ограниченная влажность бетона при эксплуатации клеевых соединений строительных конструкций [21].

Фенолоформальдегидные клеи, применяемые в строительном производстве, представляют собой продукт поликонденсации фенола с формальдегидом в присутствии катализатора. Эти смолы широко применяются в различных отраслях промышленности, о чем свидетельствует непрерывный рост их производства.

Исследования [22] показали, что при использовании фенолоформальдегидных смол типа СФЖ-3032 и СФЖ-40-КО могут быть получены полимерные клеи с хорошими физико-механическими свойствами, в том числе с высокой химической стойкостью к ряду агрессивных продуктов. Наличие бензольных ядер в фенолоформальдегидных клеях обеспечивает им стойкость к термодеструкции, а гидроксильных групп – высокую адгезию к металлам и неметаллическим материалам.

Ацетоноформальдегидные клеи являются продуктом поликонденсации ацетона и формальдегида при молярном их соотношении 1:2 или 1:3 в щелочной среде. Установлено, что эти соединения являются низкомолекулярными, но сложными по составу кетонными спиртами [23]. При модификации ацетоноформальдегидного связующего фенолоспиртами улучшаются его физико-механические свойства, существенно повышается кислотостойкость.

Из довольно широкой номенклатуры карбамидных клеев чаще всего используют мочевино-формальдегидные и карбамидоформальдегидные клеи. Эти клеи производят на основе мочевино-формальдегидных (так называемых карбамидных) смол, а также их смесей с формальдегидными смолами. Карбамидный клей представляет собой водный раствор карбамидной смолы (в виде вязкой жидкости или пасты). Часто в состав клея входит отвердитель (щавелевая, фталевая, соляная кислоты или некоторые соли) и наполнитель (крахмал, древесная мука, гипс и т.д.). Карбамидные клеи готовят путем смешивания смолы с другими ингредиентами клея.

Жизнеспособность карбамидного клея в зависимости от типа клея составляет 0,5-48 часов. Этот клей может отверждаться как при нагреве, так и при нормальной температуре (только в присутствии отвердителя). Карбамидные клеи образуют клеевые соединения, обладающие хорошей механической прочностью (10-13 МПа), взрыво-, пожароопасностью, удовлетворительной плесне- и влагостойкостью. Обычно карбамидные клеи используют для соединения аминопластов и различных деревянных изделий. Для производства строительных работ рекомендуется использовать карбамидные клеи типа КФ-Ж [4].

Из клеев на основе термореактивных смол наибольшее применение для ремонта бетонных и железобетонных конструкций, крепления конструкций и оборудования получили эпоксидные клеи [2, 4, 5, 24,]. Их использование широко освещено в отечественной и зарубежной литературе [25 - 35].

Неотвержденные эпоксидные смолы представляют собой вязкие жидкости, растворимые в органических растворителях и легко совмещающиеся с пластифицирующими добавками [36]. После отверждения при комнатной температуре образуется высокопрочный термореактивный полимер. Достоинствами термореактивных смол являются минимальная усадка, высокая адгезия к бетону, механическая прочность, стойкость к агрессивным воздействиям.

Основным связующим для эпоксидных компаундов служат эпоксидные диановые смолы марок ЭД-16 и ЭД-20. Отвержденные эпоксидные смолы хрупки, поэтому их модифицируют пластификаторами.

Однако эпоксидные смолы имеют ряд существенных недостатков: необходимость разогрева при пластифицировании, ограниченная температура применения без добавок, высокая стоимость, токсичность [37].

Широкое применение получили различные типы акриловых клеев. К этим клеям относятся цианакрилатные, анаэробные, а также эмульсионные акриловые (на основе акриловых мономеров) и конструкционные клеи, отверждающиеся по реакции полимеризации в присутствии пероксидов [38]. Акриловые клеи характеризуются высокой адгезией к различным материалам, обеспечивают высокую прочность и долговечность клеевым соединениям, имеют высокую скорость отверждения, малотоксичны. Существенным недостатком цианакрилатных клеев является низкая стойкость к воздействию окружающей среды и повышенная хрупкость, они не способны заполнять большие зазоры, ими нельзя склеивать большие поверхности. В этом отно-

шении хорошо себя зарекомендовали анаэробные клеи на основе производных акриловой или метакриловой кислоты, которые отверждаются без доступа воздуха с образованием твердых продуктов [39]. Основой анаэробной композиции служат полимеризационноспособные соединения акрилового ряда – чаще всего диметакриловые эфиры полиалкиленгликолей и их смеси с монофункциональными акрилатами. Для этих композиций характерна высокая скорость превращения в отсутствие кислорода в сшитые полимеры. Правильное составление анаэробной композиции – весьма сложная задача, так как необходимо обеспечить нужную вязкость материала при сохранении его химической активности, которая при повышении вязкости снижается. Необходимо также высокая чистота исходных продуктов, так как многие примеси являются нестабильными веществами, взаимодействующими с кислородом воздуха. Поэтому их основным недостатком является высокая стоимость, снижение которой может быть связана с применением новых технологий получения и автоматизированного нанесения при использовании специальных приспособлений.

Перечисленные недостатки указанных выше полимерных клеев отсутствуют у акрилового, разработанного в Харьковском национальном университете городского хозяйства имени А. Н. Бекетова [40-47]. Он позволяет создать анкерные соединения, а также соединения бетонных и железобетонных элементов с необходимой надежностью.

1.2.3 Применение акриловых клеев в строительстве

Акриловый клей является сравнительно новым строительным материалом. Разработке составов, а также изучению физико-механических, физико-химических, технологических свойств и долговечности акриловых клеев посвящены работы А. О. Гарбуз [43], М. С. Золотова [45, 46, 48], Л. Н. Шутенко [49-53]. Основной состав клея представляет собой смесь из полимерного связующего, наполнителя. В качестве связующего применяется акриловая пластмасса холодного отверждения типа жидкость-порошок. Порошкообразный компонент (полимер) – высокомолекулярное вещество, являющееся суспензионным полимером на основе метилметакрилата (полиметилметакрилата – ПММА). Жидкообразным компонентом (отвердителем) акриловой пластмассы служит метиловый эфир метакриловой кислоты (мономер метилметакрилата). Отверждение акриловой пластмассы происходит самопроизвольно при

нормальной температуре за счет полимеризации [54], основанной на реакции окислительно-восстановительных систем. Основным наполнителем служит кварцевый песок с крупностью зерен от 0,14 до 0,63 мм.

В целом начало развитию химии акриловых полимеров положили работы немецкого ученого Рема, который в 1901 г. исследовал действие алкоксида натрия на метил- и этилакрилаты. Он получил жидкие димеры и тримеры и описал их химическую структуру. Однако первенство в исследовании акриловых полимеров приписывается Бауэру, осуществившему практические работы по полимеризации и получившему в 1928 г. патент на способ синтеза полиметилметакрилата.

Систематическое изучение акриловых эфиров было начато в 1921 г. немецкой фирмой «Röhm and Haas Company», занимавшейся разработкой экономичного метода их синтеза. В то время господствовало мнение, что в качестве сырья для производства лаков и красок пригодны лишь эфиры акриловой кислоты. Оказалось, однако, что не менее важны в техническом отношении и эфиры метакриловой кислоты. В настоящее время последние изготовляют в значительно большем количестве, чем эфиры акриловой кислоты.

Впервые промышленное производство акрилатов было поставлено в Германии (1927 г.) компанией «Röhm and Haas Company». Выпуск акрилатов в крупном масштабе стал возможным благодаря непрерывному синтезу их по методу Реппе, предложенному в 1932 г.

Если синтез мономеров акрилового ряда в химическом отношении со временем коренным образом изменился, то синтез эфиров метакриловой кислоты и прежде всего, метилметакрилата не претерпел сколько-нибудь значительных изменений и поныне осуществляется по методу Кроуфорда, разработанному в 1933 г.

Заслуга в исследовании и создании метода производства метилметакрилата наряду с Кроуфордом принадлежит Хиллу, английская фирма Империзл Кемикл Индастри (Imperial Chemical Industries). Первый метакриловый полимер, полученный этой фирмой и носивший название «резин М», предназначался для изготовления небьющихся трехслойных стекол. Поскольку, однако, он оказался непригодным для этой цели, его использовали в виде пресспорошков, известных под коммерческим названием диакон, и для отливки листов марки перспекс.

Лицензию по патенту Кроуфорда приобрела также компания ИГ-Фарбениндустрн, занимавшаяся одно время исследованием и производ-

ством и акрилатов, и метакрилатов (1933-1945 гг.). Позже производство метакрилатов и их полимеров в ФРГ перешло полностью к компании «Röhm and Haas Company» (Дармштадт), в настоящее время Röhm GmbH, которая с самого начала занимала ведущее положение в области блочной полимеризации метилметакрилата. Производство же полимеров акриловых эфиров осталось за фирмой BASF, возникшей на базе фирмы ИГ-Фарбеиндустри.

Первые запатентованные работы, касающиеся полимеризации метилметакрилатов, относятся к 1928 г. Лабораторный способ получения листового полиметилметакрилата был предложен в 1933 г. Производство листового полиметилметакрилата под маркой Plexiglas (плексиглас) в 1930 – 1931 гг. в США организовало отделение германской фирмы «Röhm and Haas Company». Впоследствии название плексиглас наряду с названием органическое стекло или просто оргстекло (из-за прозрачности и одной из основных областей своего применения) стали синонимами на постсоветском пространстве. Также в ходу торговое название полиметилметакрилата – дакрил. В США – люсайт используется для изготовления поверхности ванн, раковин, а также, среди прочего, всегда популярных душевых кабинок, совмещенных с ваннами. В Великобритании – диакон, в Италии – ведрил, в Японии – делпет или парапет, во Франции – ороглас.

Одновременно органическое стекло начала вырабатывать и английская фирма Ай-Си-Ай, а позже – компания Дюпон в США. Все эти фирмы со временем стали основными изготовителями метакриловых и акриловых полимеров и сополимеров.

Появление органического стекла (в то время «плексиглас») в период между двумя мировыми войнами было востребовано бурным развитием авиации, непрерывным ростом скоростей полёта всех типов самолётов и появлением машин с закрытой кабиной пилота (экипажа). Необходимым элементом таких конструкций является фонарь кабины пилота. Для применения в авиации того времени органическое стекло обладало удачным сочетанием необходимых свойств: оптическая прозрачность, безосколочность, т. е. – безопасность для лётчика, водостойкость, нечувствительность к действию авиационного бензина и масел.

В СССР отечественный плексиглас-оргстекло был синтезирован в 1936 году в НИИ Пластмасс. В годы второй мировой войны органическое стекло широко применялось в конструкциях фонаря кабины, турелей оборонительного вооружения тяжелых самолетов, элементов остекления перископов подводных лодок.

Поскольку во время войны были созданы крупнотоннажные производства мономеров, после 1945 г. возник вопрос о перспективах применения метакрилатов и акрилатов. Казалось, что дальнейший рост производства акриловых полимеров практически невозможен ввиду их дороговизны по сравнению с другими вырабатываемыми в промышленных масштабах пластмассами. В связи с этим предполагалось, что доминирующее положение в производстве акриловых полимеров и впредь будет занимать листовое органическое стекло.

В наши дни теплостойкие фторакрилатные органические стекла используются в качестве легких и надежных деталей остекления высокоскоростных самолетов ОКБ «МиГ» в сочетании с высокопрочными конструкциями из алюминиевых, титановых сплавов и сталей, – работоспособны при температурах эксплуатации 230 – 250⁰С.

Тем не менее, полимеры только частично способны заменять термостойкие стёкла повышенной прочности – в большинстве случаев они употребимы только в виде композитов. Развитие авиации подразумевает полёты в верхних слоях атмосферы и гиперзвуковые скорости, высокие температуры и давление, когда органическое стекло вообще неприменимо. Примером тому могут служить летательные аппараты, сочетающие в себе качества космических кораблей и самолётов – «Спейс Шаттл» и «Буран».

Акриловые и метакриловые полимеры легко окрашиваются во всевозможные цвета. Акрилаты и метакрилаты можно полимеризовать или сополимеризовать всеми известными методами, что расширяет ассортимент производимых промышленностью акриловых полимеров.

Выработка метакриловых и акриловых полимеров сегодня достигает широкого масштаба, что объясняется, прежде всего, их замечательными оптическими свойствами, идеальной прозрачностью, повышенной атмосферостойкостью, твердостью, ударной прочностью, устойчивостью к бензинам и маслам и другими качествами, по которым они превосходят такие пластмассы, как полистирол, поливинилхлорид, поливинилацетат, ацетат целлюлозы и др. Особенно высокими физико-механическими свойствами обладает полиметилметакрилат, получивший из всех акриловых смол самое важное техническое значение. Часть производимого полиметилметакрилата используется в строительстве при обустройстве улиц и наружной рекламы, производстве труб, изготовлении световых приборов, в авиационной промышленности, машиностроении, а также в медицинской отрасли. В гранулированной форме полиметилметакрилат используется при производстве труб и профилирован-

ных литых изделий, в оптическом производстве из него делают линзы и оправы, при производстве канцелярских принадлежностей именно полиметилметакрилат становится основным материалом для прозрачных деталей. Также областями применения полиметилметакрилата является строительство, кожевенное и лакокрасочное производство, стоматология и изготовление оптоволокна.

Акриловые полимеры широко проникли во все отрасли производства, известны опыты Баженова Ю. М. (1983 г.) в использовании метилметакрилата и его производных для пропитки бетонов, так как этот материал легко проникает в бетон и сравнительно просто полимеризуется, обеспечивая получение высокой прочности готового полимербетона [55].

Исследования, проведенные М. С. Золотовым, А. О. Гарбуз, Л. Н. Шутенко и др. [43, 48 – 53], показали, что акриловые клеи в практике лучше эпоксидных. По адгезионным и когезионным свойствам они не уступают последним, а по технологическим значительно их превосходят, да и стоят в 3-4 раза дешевле. Кроме того, акриловый клей обладает хорошими технологическими свойствами: низкой вязкостью, высокой наполняемостью, простотой приготовления, отверждения при низких температурах. В таблице 1.1 даны сравнительные характеристики акрилового и эпоксидного клеев по исследованиям указанных выше авторов.

Таблица 1.1 – Физико-механические характеристики акрилового и эпоксидного клеев

Вид клея	Предел прочности, МПа			
	при сжатии	при растяжении	при изгибе	при сдвиге
акриловый	55...80	13...15	34...39	21...30
эпоксидный	50...60	7... 9	35...37	23...25

Из таблицы 1.1 видно, что акриловый клей отличается высокими прочностными характеристиками в сравнении с эпоксидными. При этом прочность его может изменяться в широких пределах. Особенно важно это для анкерных соединений, поскольку прочность бетона, как одного из элементов сталеклевого соединения, в 3-6 раз меньше прочности акрилового клея. Исходя из сказанного, можно подобрать экономичный состав клея с минимальным расходом акрилового полимера.

В основной состав акрилового клея входят связующие – акриловый

полимер-мономерный компаунд холодного отверждения на основе кислоты метилового эфира акриловой кислоты, наполнитель и добавки. Связующее состоит из метилметакрилата (ММА) в виде жидкости и суспензионного полиметилметакрилата (ПММА) в виде порошка.

Добавка 1% перекиси бензоила в порошкообразный полиметиметакрилат как инициатора полимерной реакции, обеспечивает при распаде образование двух свободных радикалов. Распад инициаторов на свободные радикалы при низких температурах без подогрева обеспечивает третичный амин диметиланилин, предварительно растворенный в метилметакрилате. Инициирование полимеризационного процесса осуществляется действием окислительно-восстановительных систем на реакцию полимеризации. Окислителем в системе служит бензоил, а восстановителем – диметиланилин.

Замена двойной насыщенной связи углерода с углеродом одинарной связи сопровождается заметным выделением энергии, что приводит к значительной экзотермической теплоте, ускоряющей процесс полимеризации. Таким образом, связующее полимеризуется без выделения побочных веществ, что улучшает качество клеевого шва и не влияет на его прочность.

Для удешевления стоимости клея в него вводится минеральный наполнитель – кварцевый песок с крупностью фракции от 0,14 до 0,63 мм.

Технология заделки анкерных стержней акриловыми клеями [43, 49], разработанная в Харьковском национальном университете городского хозяйства им. А. Н. Бекетова, позволяет производить заливку клея в скважины до и после установки в них анкерных стержней, что особенно важно для крепления сборных железобетонных элементов и технологического оборудования. В результате проведенных экспериментов установлена глубина заделки в пробуренных скважинах, которая равна для арматурных стержней периодического профиля класса А III 20 его диаметрам ($L_{зad} = 20d_A$), а для гладких стальных стержней – 10 диаметрам ($L_{зad} = 10d_A$). При таких глубинах заделки обеспечивается надежное закрепление и работа анкеров. Вместе с тем, при повышении адгезионной прочности акриловых клеев, а также прочности их на срез, можно уменьшить глубину заделки анкеров. В этом случае будет достигнута значительная экономия металла.

1.3 Анализ существующих теоретических представлений о процессе склеивания

Сегодня к управлению процессом разработки состава акрилового клея необходим научный подход, а это невозможно без знания механизма адгезионных явлений, кроме этого, также необходимо учитывать свойства склеиваемых тел и свойства самого клея, основываясь на тесной взаимосвязи явлений адгезии и когезии [56, 57].

Любую двухфазную систему адгезив – субстрат при расслаивании в неравновесных условиях можно рассматривать как два тела, склеенные третьим компонентом, которым являются поверхностные слои подложки и адгезива на границе раздела фаз:

- поведение адгезива и подложки на межфазной границе при нарушении ее тесно связано с поведением адгезива и подложки в любых точках их объема;

- независимо от типа отрыва нельзя не принимать во внимание свойства объемной фазы контактирующих поверхностей.

Во многих работах, посвященных изучению акриловых клеев вопрос адгезии и когезии освещается косвенно, с точки зрения практического опыта их применения. Поэтому хоть и опытные данные, полученные исследователями, давали положительные результаты, вопрос взаимодействия акрилового клея со склеиваемыми поверхностями различного рода оставался незатронутым [58, 59].

Известно, что в научном понимании адгезионных явлений сложились и получили развитие следующие теории адгезии: адсорбционная, молекулярная, электрическая (электронная), электрорелаксационная, диффузионная, молекулярно-кинетическая и микрореологическая. Основы адсорбционной теории адгезии разработаны Де Брайном с сотрудниками [60]. Адсорбционную теорию адгезии рассматривают обычно относительно процесса формирования связи между адгезивом и субстратом, который определяется адсорбцией молекул адгезива к поверхности субстрата [61]. В частности, адсорбционные процессы возникают в случае формирования пленки из слоя жидкости. При этом адгезия зависит от многих факторов: концентрации раствора, природы растворителя, температуры среды и т. д. Однако не всегда достигается корреляция между адсорбцией и адгезией. Адсорбционная теория рассматривает адгезию как чисто поверхностный процесс, и образование связи между адгезивом и субстратом объясняется действием межмолекулярных сил. В дальнейшем будет показано, что между адгезивом и субстратом могут возни-

каты и химические силы.

Образование клеевого шва проходит в две стадии:

– миграция молекул адгезива к поверхности субстрата вследствие микроброуновского движения;

– сорбция, в результате которой адгезив закрепляется на поверхности субстрата вследствие образования различных связей. Молекулярные силы начинают действовать, как только расстояние между молекулами станет меньше 5 \AA и постепенно наступает адсорбционное равновесие.

Одно из основных правил адсорбционной теории, выведенное Де Брайном [62], утверждает, что для склеивания какого-либо материала следует брать клей, смачивающий поверхность этого материала, т. е. полярные клеи склеивают полярные материалы, неполярные – неполярные. В основном (хотя и не всегда) это правило выполняется, однако оно требует осторожного применения.

Наиболее полно адсорбционная теория адгезии разработана для жидкостей [63-67]. Работа адгезии двух жидкостей определяется как баланс поверхностных натяжений системы в результате разъединения этих жидкостей. Работа адгезии жидкости к твердому телу определяется по уравнению Дюпре-Юнга

$$W_{адз} = \sigma_{ж-в}(1 + \cos \varphi), \quad (1.1)$$

где $\sigma_{ж-в}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость-воздух;
 $\cos \varphi$ – краевой угол смачивания.

Но термодинамическая концепция представляет лишь одну из сторон адсорбционной теории адгезии, а само смачивание является необходимым фактором реализации высокой адгезии. Впоследствии Июнхорн и Шарль предложили теорию адгезии, основанную на учете свободной поверхностной энергии соприкасающихся тел, которая является новым вариантом адсорбционной теории. Авторы считают, что для хорошей адгезии между чистыми телами А и Б тело А должно растекаться по телу Б или наоборот. Это условие соблюдается при $F_m \geq F_{ж} + F_{ж-т}$, где символы соответственно обозначают поверхностные свободные энергии твердого тела в вакууме, жидкости и на границе раздела жидкость – твердое тело.

Дальнейшие исследования привели к разработке молекулярной теории адгезии. Как показали А. А. Берлин и В. Е. Басин в [3, 6], в настоящее время вопрос о взаимодействии в зоне контакта адгезив – субстрат можно поставить в более общем плане, не связывая его с наличием конкретных функцио-

нальных групп в компонентах системы. Установлено, что полимер, обладающий по отношению к субстрату донорными или акцепторными свойствами, также способен к высокой адгезии даже в отсутствие явно выраженных функциональных групп. На поверхности раздела возможно образование комплексов с переносом заряда.

Молекулярная теория адгезии учитывает и термодинамические аспекты, так как процессы смачивания и растекания в той или иной степени сопровождаются поверхностной диффузией и миграцией молекул адгезива по поверхности субстрата. По мере достижения расстояний в несколько ангстрем между молекулами адгезива и субстрата начинают действовать молекулярные силы, ответственные за адгезионную прочность. Так как в природе химических реакций заложена естественная тенденция – протекать в сторону образования веществ, характеризующихся более прочными межатомными связями, то при большом проценте реализации химических связей когезионное разрушение более вероятно, чем адгезионное [69].

Ряд примеров, когда между адгезивом и субстратом реализуются химические взаимодействия, приведен Н. И. Москвитиным [70, 71]. Распространенным видом взаимодействия на границе полимер – металл являются ион-дипольное взаимодействие и водородные связи. Такие примеры можно продолжить и убедиться, что химическое взаимодействие адгезива и субстрата – не такое редкое явление, хотя абсолютное число химических связей невелико даже при значительной адгезии, так как при их образовании должны соблюдаться определенные валентные углы и межатомные расстояния.

В настоящее время так же развито представление о микрореологической теории адгезии [72, 73], согласно которой допускается, что в процессе формирования адгезионного соединения происходит заполнение выемов шероховатости поверхности субстрата, увеличение площади фактического контакта, а следовательно, и числа связей между адгезивом и субстратом, что приводит к возрастанию адгезионной прочности. Микрореологическая теория рассматривает влияние числа химических связей, средней энергии единицы связи и представляет работу адгезии в следующем виде:

$$W_{адз} = WN, \quad (1.2)$$

где W – средняя энергия единицы связи, определяющая адгезию;

N – число связей в расчете на единицу площади адгезива и субстрата.

Практически с позиций указанных выше теорий можно объяснить многие стороны зависимости адгезионной прочности от различных факторов

(температуры, времени и давления дублирования, скорости отрыва, рельефа поверхности подложки, угла отрыва, температуры расслаивания, природы полимера и подложки, введения в адгезив наполнителей, пластификаторов и прочих факторов). Однако существуют работы, указывающие на электризацию поверхностей отрыва, наличие разряда, сопровождающегося треском и свечением, изменение адгезионной прочности от давления и рода окружающей газовой среды, что позволило Б. В. Дерягину и Н. А. Кротовой [74] сформулировать электрическую теорию адгезии.

Дальнейшим развитием электрической теории явилась электронная теория адгезии, трактующая в основном процессы формирования двойного слоя при образовании адгезионной связи и его вклад в прочность последней [60]. Согласно электрической теории адгезии: 1) адгезия твердых тел обуславливается электростатическим притяжением зарядов двойного электронного слоя, возникающего на поверхности раздела адгезив-субстрат; 2) отрыв адгезива (пленки) от субстрата представляет процесс разведения обкладок микроэлектрод конденсатора до наступления газового разряда. Установлено, что закономерности, управляющие процессом отрыва, такие же, как при явлении газового разряда (закон Пашена). Работу адгезии можно определять по формуле:

$$W_{эл} = \frac{2\pi\sigma^2 h}{\varepsilon} = \frac{\sigma V}{2}, \quad (1.3)$$

где σ – поверхностная плотность электризации;

h – разрядный промежуток;

V – разрядный потенциал;

ε – диэлектрическая проницаемость среды (для воздуха $\varepsilon = 1$).

Достоинство электрической теории адгезии состоит в том, что она позволяет оценить силы электростатического характера на границе раздела фаз, намечает способы их усиления и вскрывает механизм образования зарядов двойного электронного слоя.

При разумных значениях параметров, входящих в (1.3), была оценена σ , которая оказалась равной 10^3 - 10^4 ед. CGSE/см² и может обеспечить силу адгезии в сотни кгс/см².

В общем случае образование двойного электронного слоя идет в результате отдачи электронов одного тела другому, которое каким-то образом их накапливает. В ряде случаев двойной электронный слой возникает за счет ориентированной адсорбции дипольных групп полимера на поверхности подложек. На рисунке 1.1 [60] изображена схема ориентации диполей на по-

верхностях подложек, заряженных положительно или отрицательно (а), и на поверхности металла (б). Ориентация дипольных групп изменяет разность потенциалов между фазами, что влияет на перераспределение электронов и переход их через границу раздела фаз до восстановления равновесия. Возникает двойной электронный слой, свойства которого определяют величину неравновесной адгезии.

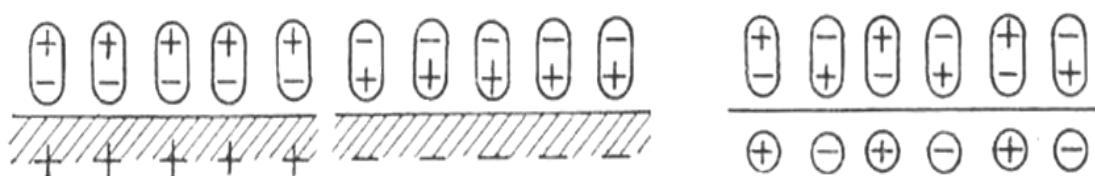


Рисунок 1.1 – Схема ориентации диполей на поверхностях подложек, заряженных положительно или отрицательно (а), на поверхности металла (б)

Существуют и другие механизмы образования двойного электронного слоя, которые можно уяснить из анализа энергетических схем твердых тел [75]. Образование двойного электронного слоя является интегральным результатом локальных взаимодействий между молекулами граничных слоев.

Подтверждением электрической теории адгезии служит электронная эмиссия и радиоизлучение, наблюдающиеся при разрушении адгезионных соединений, а также возможность создания адгезионного контакта наложением внешнего электрического поля. Без представлений об образовании в зоне контакта двойного электронного слоя невозможно объяснить метод сваривания пленок полимеров ультрафиолетовой радиацией, освоенный рядом зарубежных фирм. Особенно ясно значение электрического компонента показано в области адгезии порошков.

Выделяют также диффузионную теорию адгезии, развитую С. С. Воюцким [63], и электрорелаксационную теорию Н. И. Москвитина [70, 71]. Согласно С. С. Воюцкому, адгезия и аутогезия сводятся к диффузии цепочных молекул или их участков и образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом. С. С. Воюцкий и Б. В. Дерягин указывали на значение взаимной растворимости полимеров и их адгезию. Диффузионные явления проявляются при аутогезии и при слипании неполярных полимеров, хотя они наблюдаются и при образовании связей между полярными полимерами, если молекулы их способны к интенсивному движению. Для протекания диффузионных процессов необходимо соблюдать два условия. Первое условие – термодинамическое, сводящееся к взаимной растворимости адгезива и субстрата, а также их совместимости. Второе – кинетическое, свя-

занное с подвижностью макромолекул. При глубинной диффузии возможен размыв границы раздела субстрат – адгезив. Однако диффузия вероятна лишь при адгезии ограниченного числа систем.

Согласно электрорелаксационной теории эффект склеивания системы и поведение в эксплуатации обуславливаются силами взаимодействия между точками контактирующих тел; расстояниями между точками контакта; диэлектрической проницаемостью среды; абсолютным числом точек контакта.

Абсолютное число точек контакта зависит от характера протекания релаксационных процессов в системе, интенсивности движения молекул, диффузии макромолекул или их отдельных участков, условий контакта – температуры, давления, времени и др.

Работа отрыва по электрорелаксационной теории рассматривается как результирующая трех слагаемых:

$$W_o = W_{def} + W_{эл} + W_p, \quad (1.4)$$

где W_{def} – работа, затрачиваемая на деформацию адгезива и субстрата, включая деформацию межмолекулярных и химических связей;

$W_{эл}$ – работа, затрачиваемая на преодоление электрических сил;

W_p – работа адгезии.

Основная часть работы падает на компоненты $W_{эл}$ и W_{def} . Удельный вес каждого слагаемого зависит от условий опыта, во всех случаях факторы, меняющие упругую энергию полимера, изменяют соответственно и работу отрыва.

Электрорелаксационная теория признает и диффузионные процессы в адгезии и аутогезии как фактор, увеличивающий абсолютное число точек контакта.

Любая теория адгезии должна охватывать основные факторы, влияющие на ее величину. Их относительная роль неодинакова в зависимости от формы и природы тел. Нет смысла говорить и об адсорбционной теории, так как настоящая адсорбция далеко не обязательный спутник, а тем более фактор адгезии.

Противопоставление диффузионной и электрической, электрической и электрорелаксационной теорий бессмысленно, так как они трактуют явления, имеющие место на разных стадиях. Кроме того, между возникновением двойного электронного слоя и химическими реакциями с образованием электровалентной химической связи также существует аналогия, основанная на глубоком родстве механизмов обоих явлений.

Несмотря на большое количество работ [3, 6-8, 24, 25, 29-32, 55-59, 66-

69, 76], адгезия продолжает оставаться проблемой современной науки. Анализ существующих теорий адгезии показывает что адгезия – сложное явление, связанное с химическим составом и строением адгезива и подложки, режимом формирования адгезионного соединения, толщиной слоя связующего, влажностью склеиваемых поверхностей. В рамках данной диссертации был принят термодинамический подход к рассмотрению явлений, связанных с границей раздела фаз, так как он дает возможность оценить взаимодействия как в системе акриловый клей – субстрат, так и между дисперсным наполнителем – полимерным связующим в клеевой композиции.

1.4 Взаимосвязь адгезионной и когезионной прочности со структурой акрилового клея

Адгезионные явления в акриловых клеях – это результат проявления различного рода взаимодействий разнородных тел отдельно и в их объеме. Известно [59-61; 67; 68], что адгезионная прочность соединений на акриловом клее в значительной степени зависит от когезионной прочности склеиваемых тел. Подтверждением этого служит и то, что адгезионная прочность соединения часто превышает когезионную прочность наименее прочного из тел, составляющих систему адгезив – субстрат. Она характеризуется не только величиной адгезии, но и типом нарушения связи между компонентами, то есть характером разрушения. Вопрос о характере разрушения имеет теоретический и практический интерес. Зная слабые звенья системы, можно искать пути повышения ее работоспособности. Общепринятой является следующая классификация видов разрушения: адгезионное – адгезив полностью отделяется от субстрата (рис. 1.2, а), когезионное – разрыв происходит по массиву адгезива или субстрата (рис. 1.2, б, в) и смешанное – происходит частичное отделение адгезива от субстрата и частичное разрушение адгезива (рис. 1.2, г).

Как показывают опытные данные, при нарушении соединений на акриловых клеях бетонных и железобетонных элементов имеет место разрушение по бетону. При склеивании же большинства металлов разрушение происходит смешанно. Поэтому можно предположить, что природа сил, ответственных за адгезионную и когезионную прочность, одинакова [63, 77]. Это в основном силы межмолекулярного характера и химической природы.

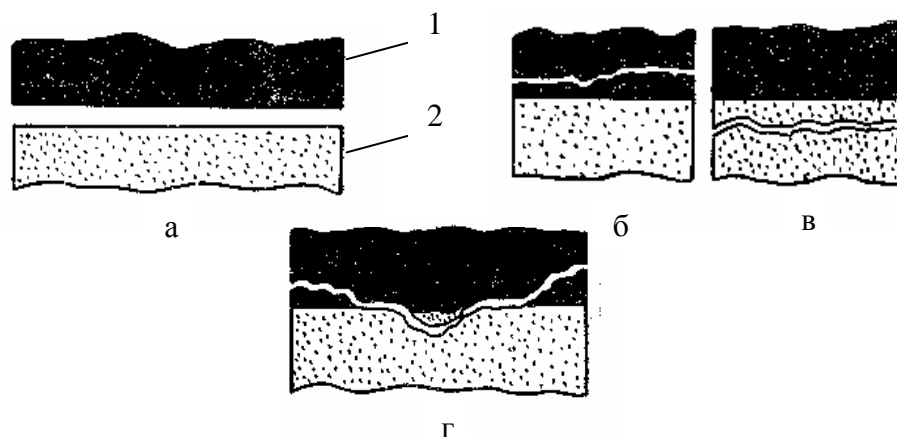


Рисунок 1.2 – Виды разрушений адгезионных соединений:
а – адгезионное; б, в – когезионное; г – смешанное; 1 – адгезив; 2 – субстрат

Для объяснения различий между теоретическими и экспериментальными данными разрывных напряжений [78], где Гриффит предположил, а А. Ф. Иоффе с сотрудниками доказал наличие в испытываемых твердых телах различного рода микротрещин, у краев которых напряжение повышено по сравнению со средним, и трещины в результате действия максимального напряжения разрастаются, что и приводит к значительному понижению прочности твердых тел [79]. С уменьшением сечения образца, значения разрушающего напряжения возрастают и у нитевидных кристаллов («усов»), свободных от дислокаций и микротрещин, приближаясь к теоретическим.

Об адгезионной прочности судят по сопротивлению адгезионного соединения. В. П. Смилга и Б. В. Дерягин [74] показали, что электростатическая составляющая сил адгезии может достигать $1,48 \cdot 10^4 - 1,48 \cdot 10^6$ кгс/см². На практике такие значения не реализуются, но даже при ионизации 1% поверхностных атомов электростатическая составляющая сил адгезии может достигать 10^3 кгс/см². Однако реальная адгезионная прочность лежит в лучшем случае в пределах нескольких сотен кгс/см². Поэтому имеются неиспользованные резервы увеличения реальной адгезионной прочности, в направлении которых проводятся исследования по изучению адгезии и когезии параллельно с прочностью.

Как следует из главы 1 и 4 монографии [80], существующие полимерные связующие на основе эпоксидных, карбамидных, фурановых, полиэфирных смол достаточно исследованы в рамках адгезии, но недостаточно технологичны. То есть они многокомпонентны, имеют высокую вязкость и длительное время отверждения, а также требуют дополнительные мероприятия на подогрев в случае использования при отрицательных температурах окру-

жающей среды.

Относительно невысокая прочность и малая жизнеспособность делают фурфуролацетоновые клеи непригодными для соединения строительных конструкций и крепления оборудования к фундаментам, которые подвергаются воздействиям агрессивных сред. Полиэфирные клеи многокомпонентны, токсичны, взрывоопасны сами по себе и имеют малый срок хранения. Силоксановые клеи трудоемки в приготовлении, многокомпонентны, не стойки в щелочной среде.

До сих пор исследования акриловых клеев [40-42], разработанных для соединений различных видов строительных конструкций, проводились без учета влияния адгезионных и когезионных свойств на прочность как самого клея так и соединений на нем [46-48]. Поэтому рассмотрение клеевых соединений на акриловых композициях в рамках общепринятых научных представлений для понимания всей картины, происходящих явлений в системе адгезив – субстрат необходимо, для повышения когезионной и адгезионной прочности акриловых клеев.

Для повышения адгезионной и когезионной прочности акриловых клеев для соединения бетонных и железобетонных элементов применяются модифицирующие добавки, которые вводятся в основной состав клея.

Акриловые клеи являются гетерогенными системами с высокоразвитой поверхностью раздела фаз и сложной структурой, как и все полимерные материалы с дисперсными наполнителями и добавками. Наполнители и добавки, вводимые в состав клеев, делят на активные и неактивные. Активные способны оказывать влияние на изменение надмолекулярных образований, спектр времени релаксации, термодинамические параметры композиций. Неактивные уменьшают стоимость, изменяют цвет, но не улучшают физико-механические свойства материала [81, 82]. В соответствии с положением, выдвинутым П. А. Ребиндером, активный наполнитель, выступая в роли структурных центров, оказывает ориентирующее действие на полимер и приводит его на поверхности наполнителя в упорядоченные ориентированные тонкие пленки, поверхностный слой которых обладает повышенными по сравнению с объемом механическими свойствами. При введении в композицию даже небольшого количества активного наполнителя и добавок (5-10%) нарушается межмолекулярная упорядоченность связующего в связи с образованием поверхностных слоев. При выводе системы из равновесного состояния увеличивается ее свободная энергия, что сопровождается уменьшением плотности упаковки. При высоких степенях наполнения в полимерной

композиции возникают цепочки и сетки из частиц наполнителя, связанные между собой через прослойки полимера. Прочность наполненных композиций повышается с ростом концентрации наполнителя, то есть с ростом величины активной поверхности до определенного максимума, соответствующего предельно ориентированному бимолекулярному слою связующего.

Одним из основных процессов, определяющих свойства наполненного полимера, по мнению Ю. С. Липатова [68, 72, 73, 83,84], является адсорбционное взаимодействие, которое характеризует физико-химические и физико-механические свойства не только отвержденного, но и формирующегося полимера. Данное явление Ю. С. Липатов объясняет возникновением сложного граничного слоя в присутствии твердой поверхности наполнителя, отличного по структуре и свойствам от полимера в объеме. Адсорбционное взаимодействие полимера с твердой фазой наполнителя и добавок приводит к изменению структуры граничного слоя, температуры термодинамических и структурных переходов, уменьшает подвижность полимерных цепей и элементов надмолекулярных структур, ограничивается число конформаций, которое может принять цепная молекула данного слоя, и к ряду других явлений. Благодаря гетерогенности наполненных систем действие поверхностных сил распространяется на значительные расстояния от фазовой границы и может иметь толщину от нескольких молекул до нескольких микрон, нарушая плотность упаковки макромолекул как следствие ограничения подвижности полимерных цепей и ориентирующего действия наполнителя. Увеличение плотности упаковки макромолекул у поверхности твердого тела обусловлено ориентирующим влиянием подложки.

Взаимодействие соприкасающихся фаз определяется молекулярно-поверхностными явлениями и зависит от химической природы полимера и наполнителей, степени регулярности цепи и молекулярной упорядоченности полимера в надмолекулярных образованиях. Благодаря межмолекулярному взаимодействию может происходить взаимодействие не отдельных молекул, а надмолекулярных структур.

Так как полиметилметакрилат имеет ряд недостатков, низкую поверхностную твердость, низкую температуру стеклования (около 115°), малую текучесть в размягченном состоянии, то эти недостатки можно устранить совместной полимеризацией метилметакрилата с некоторыми ненасыщенными соединениями. Для повышения физико-механических свойств полимеров вводятся модифицирующие добавки, вводимые как самостоятельно, так и в различном сочетании.

Известно, что метилметакрилат легко образует сополимеры со многими винильными мономерами, поэтому свойства полимера можно модифицировать, изменяя соотношение звеньев различных мономеров в макромолекулах сополимера [85]. Совместная полимеризация ММА с полярными мономерами позволяет получить сополимер с большей поверхностной твердостью и более высокой температурой стеклования, чем для ПММА. Органические стекла с повышенной абразивной стойкостью и теплостойкостью получают совместной полимеризацией метилметакрилата с метил- α -хлоракрилатом, метакриловой кислотой, акрилонитрилом. С повышением содержания полярного компонента в сополимере увеличивается его твердость и теплостойкость, но одновременно с этим уменьшается упругость при низкой температуре и текучесть в размягченном состоянии. Благодаря порошкообразным и жидким добавкам в полимерном материале обеспечивается адсорбция всего объема связующего поверхностью частиц наполнителя. Порошкообразные добавки уменьшают усадку, повышают модуль упругости и прочность полимерных материалов [86].

На основании экспериментов, выполненных автором [42; 44-48; 87], М. С. Золотовым [41], С. М. Золотовым, Л. Н. Шутенко, С. В. Волювачем [49-53], А. О. Гарбуз [40; 43] и др. доказана целесообразность применения акриловых клеев для соединения бетонных и железобетонных элементов, анкеровки стальных стержней в бетон при строительстве и реконструкции зданий и сооружений различного назначения. Изучена прочность акрилового клея при широком варьировании его состава (на 100 мас.-ч. полимера – 80-160 мас.-ч. мономера, 50-600 мас.ч. кварцевого песка с крупностью зерен от 0,14 до 0,63 мм. Установлено, что клей обладает высокой прочностью, которая поддается регулированию. Когезионная прочность акрилового клея при сжатии составляет от 91 до 55 МПа, растяжении – 19-13 МПа, изгибе – 41-31 МПа. Такие прочностные способности обеспечивают надежность анкерных соединений при глубине заделки 10 диаметров для гладких стальных стержней и 20 диаметров для периодического профиля (арматурные стержни класса АIII). При соединении железобетонных элементов акриловыми клеями прочность их обуславливается прочностью бетона независимо от его класса (прочности).

При заделке гладких стальных стержней в бетон акриловыми клеями разрушение анкерных соединений наблюдалось по контакту клей-металл и имело адгезионный характер. При этом напряжения в анкере достигали пре-

дела текучести. При заделке стержней периодического профиля разрушение соединения происходило по анкеру при достижении в нем напряжений, равных пределу прочности. Разрушение соединений бетонов и металла с бетоном в случае поверхностной приклейки осуществлялось по бетону.

Акриловые клеевые композиции [87] являются тем альтернативным материалом, позволяющим наиболее быстро и качественно с минимальными трудозатратами соединять бетонные и железобетонные элементы. Поэтому он нуждается во всестороннем изучении и рассмотрении как структуры самого материала, так и взаимодействий, происходящих на границе раздела фаз в рамках существующих научных концепций.

1.5 Соединение бетонных и железобетонных конструкций клеями

Высокая клеящая способность полимеров позволяет решать многие инженерные задачи более технологично и экономично. Для создания равнопрочного и водонепроницаемого стыка между отдельными железобетонными элементами применяют полимерные клеевые композиции, позволяющие стыковать не только бетон, но и арматуру. Клеи хорошо заполняют зазоры, позволяют регулировать вязкость в широком диапазоне, быстро отверждаются и обладают высокой прочностью.

Клеевые соединения в бетонных и железобетонных конструкциях могут быть применены в следующих случаях:

- при склеивании бетонных поверхностей несущих конструкций, собираемых из отдельных элементов (рис. 1.3);
- при соединении конструкций из отдельных видов бетонов или бетонов в комплексе с другими материалами, в первую очередь теплоизоляционными;
- клеевые соединения сборных железобетонных элементов автодорожных мостов (рис. 1.4);
- клеевые соединения арматуры в стыках железобетонных колонн (рис. 1.5), свай, закрепление анкеров и закладных деталей в бетоне;
- усиление ленточных фундаментов из монолитного бетона (рис. 1.6);
- ремонт бетонных и железобетонных конструкций (рис. 1.7);
- крепление закладных элементов с помощью клеев (рис. 1.8);
- крепление металлических полок и технологического оборудования (рис. 1.9);

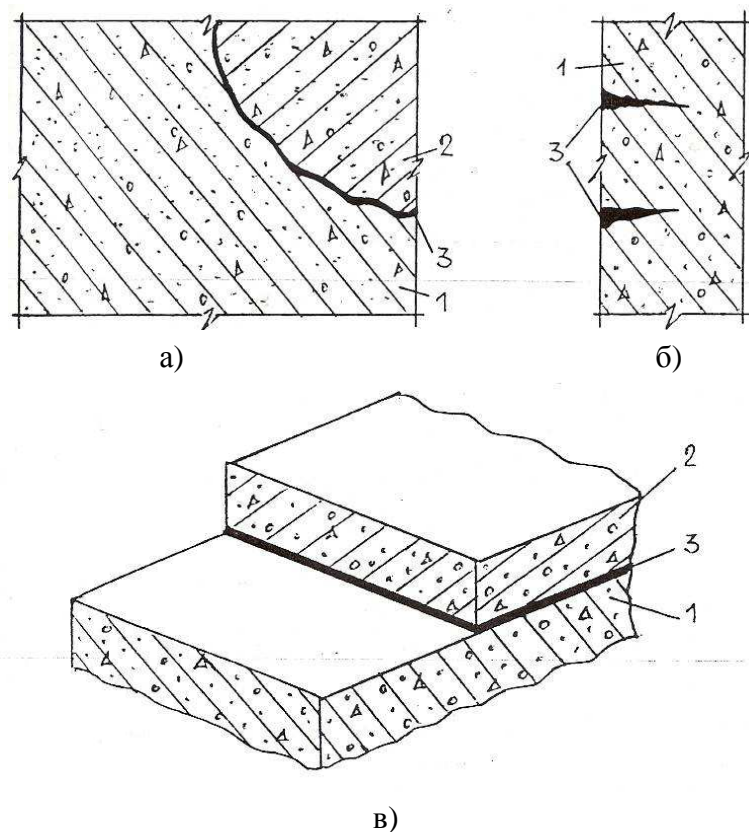


Рисунок 1.3 – Соединение старого бетона с новым (а),
заливка трещин (б) и склеивание готовых конструкций (в):
1 – старый бетон; 2 – новый бетон; 3 – клеевой слой

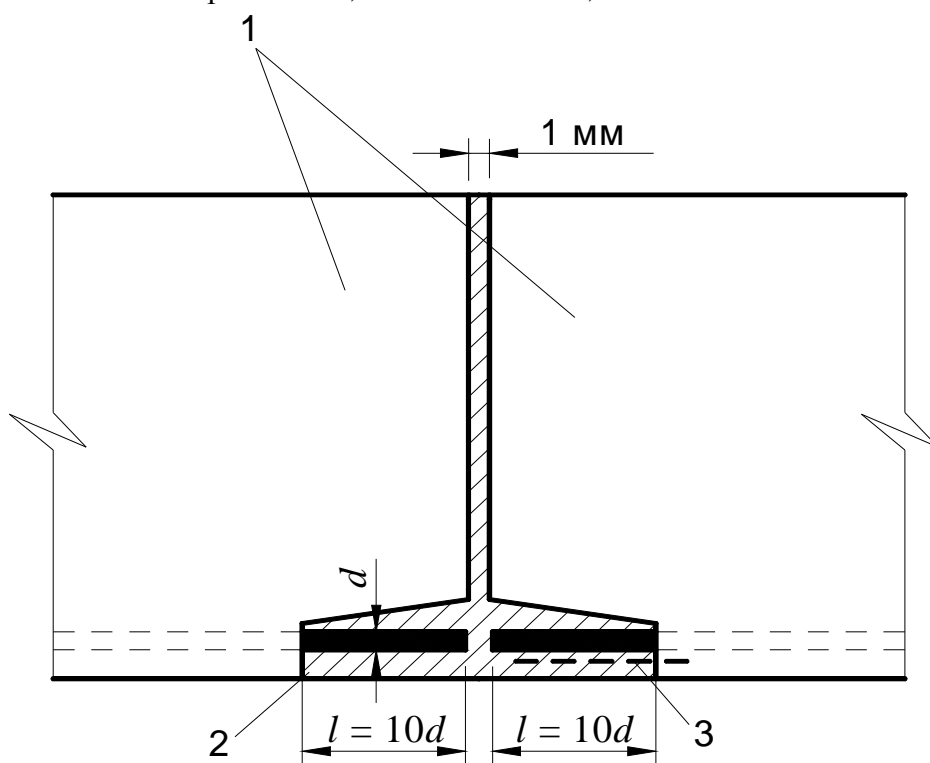


Рисунок 1.4 – Соединение железобетонных элементов на эпоксидном составе без сварки
выпусков арматуры: 1 – железобетонные элементы; 2 – выпуск арматурного стержня;
3 – эпоксидный состав

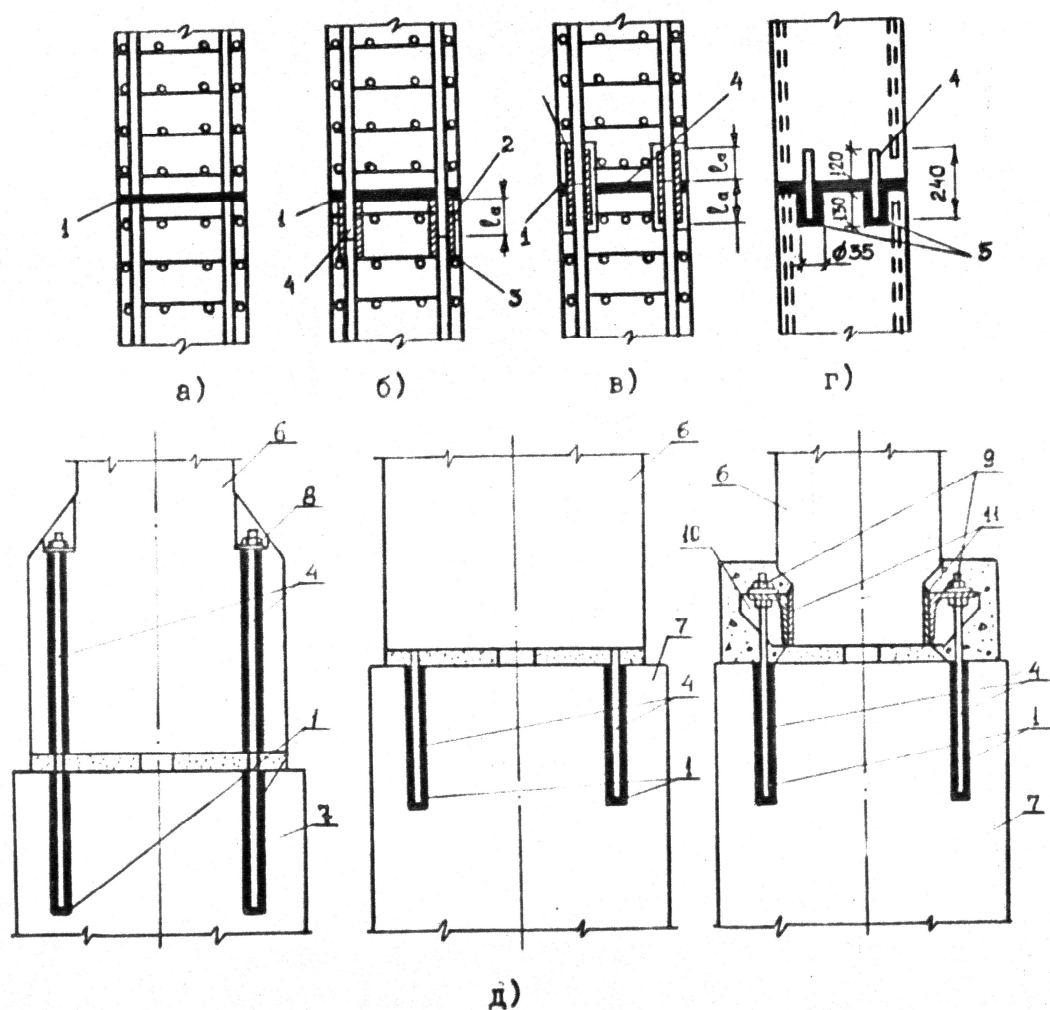


Рисунок 1.5 – Клеевые стыки сборных железобетонных колонн (а, б, в), свай (г) и сборных железобетонных колонн с бесстаканными фундаментами (д): 1 – клеевой шов; 2 – муфта; 3 – сварной шов; 4 – арматурные выпуски; 5 – отверстие для заложения анкера; 6 – колонна; 7 – фундамент; 8 – инвентарная гайка; 9 – крепежная гайка; 10 – деталь для выверки и крепления колонны; 11 – закладная деталь

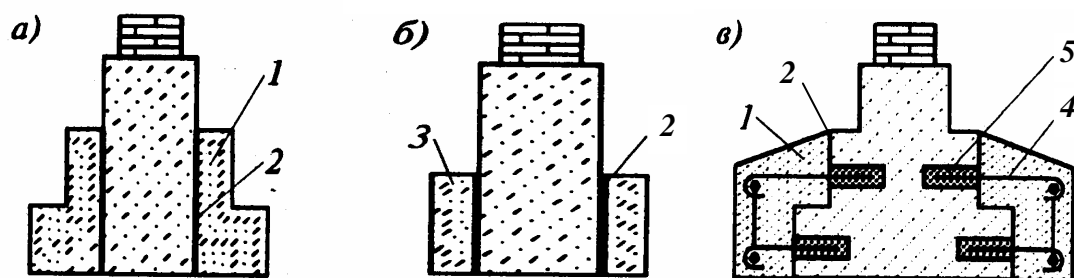


Рисунок 1.6 – Усиление ленточных фундаментов из монолитного бетона:
а – устройством приливов-башмаков из монолитного бетона;
б – приклеиванием сборных элементов усиления; в – устройством приливов-башмаков с армированной связью с фундаментом: 1 – монолитный башмак, 2 – клеевой шов, 3 – сборный элемент усиления, 4 – арматура, 5 – шурф, заполняемый полимерным клеем

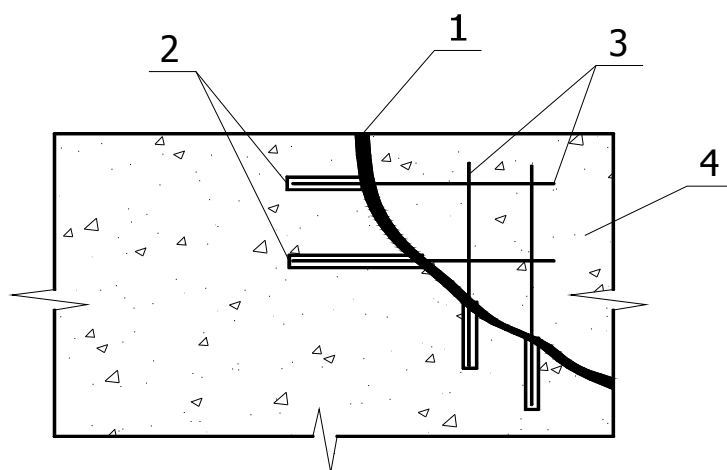


Рисунок 1.7 – Ремонт бетонных конструкций при помощи клеев:
1 – клеевой шов; 2 – клеевой анкер; 3 – арматурный стержень;
4 – добетонка

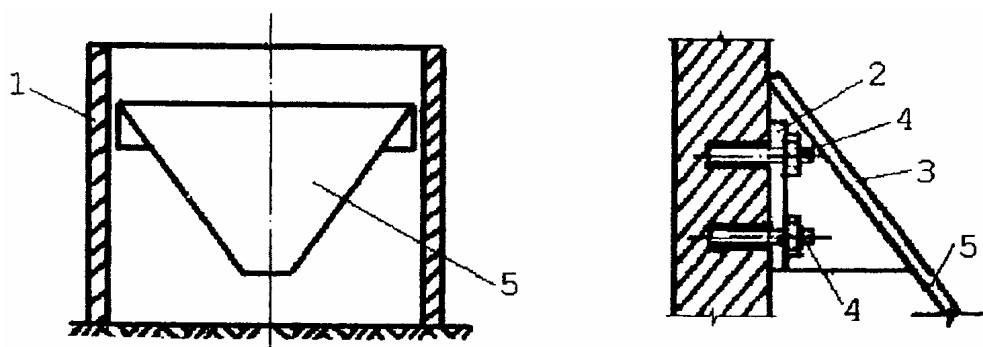


Рисунок 1.8 – Крепление закладных элементов к стенам силосных сооружений с помощью клеевых анкеров периодического профиля: 1 – железобетонная стена сооружения; 2 – клеевой шов; 3 – закладной элемент крепления; 4 – анкер периодического профиля; 5 – стальная воронка

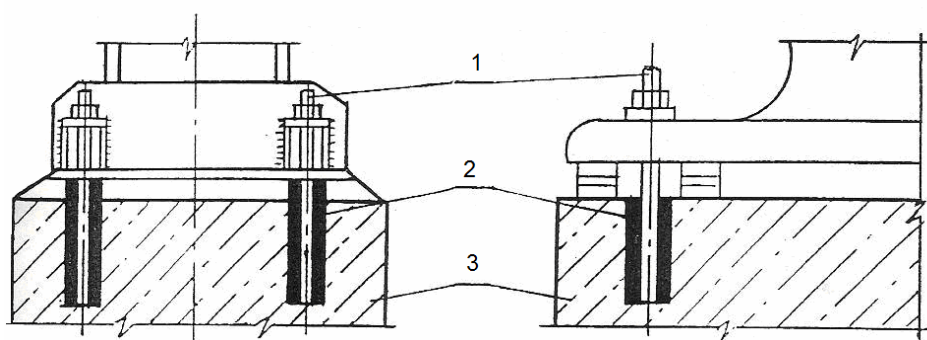


Рисунок 1.9 – Крепление оборудования к фундаментам при помощи клеевых анкеров:
1 – анкерный болт; 2 – клеевой слой; 3 – фундамент

- крепление оборудования поверхностной приклейкой крепежных узлов и опорных их частей (рис. 1.10);
- усиление железобетонных конструкций приклеиванием различных элементов усиления, поверхностное армирование;
- ремонт железобетонных конструкций;

- для обеспечения соединения, свежееуложенного бетона и затвердевшего.

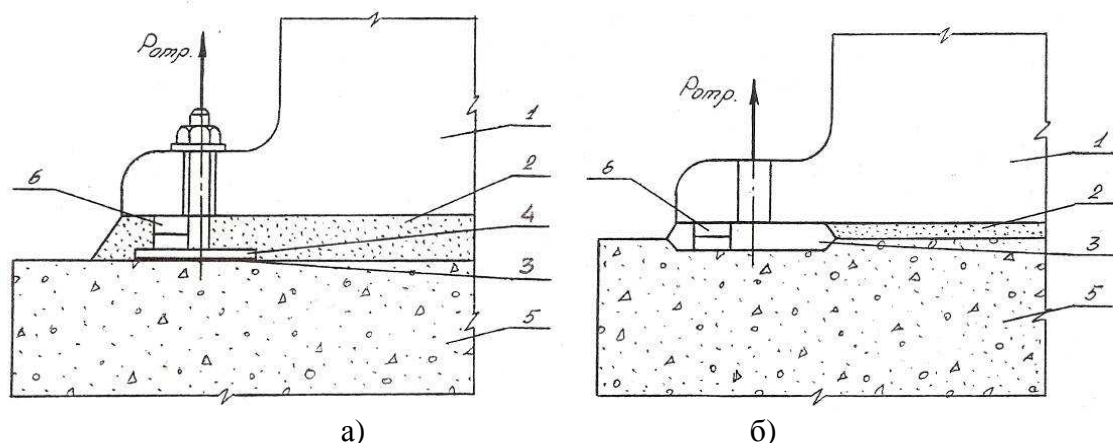


Рисунок 1.10 – Крепление оборудования путем поверхностной приклейки крепежного узла (а), опорной части (б) [69, 80]:
1 – оборудование; 2 – подливка; 3 – клеевой слой; 4 – крепежный узел;
5 – фундамент; 6 – монтажные подкладки

Традиционно для склеивания бетона применяют эпоксидные, полиэфирные и поливинилацетатные клеи. Оптимальный состав клея для каждого конкретного случая можно регулировать подбором наполнителя, а в зависимости от температурных условий склеивания допустимо изменить соотношение смолы к отверждающему агенту и растворителю. Основным условием надежного крепления железобетонных элементов такими клеями является проведение предварительной подготовки поверхности субстратов. Поэтому в плане исключения данной технологической стадии целесообразным является рассмотрение клеевых систем на основе акриловых мономеров, которые по клеящим свойствам сравнимы с эпоксидными и имеют достаточную адгезию к замасленным поверхностям некоторых металлов [88].

РАЗДЕЛ 2

СОСТАВЫ УЛУЧШЕННЫХ АКРИЛОВЫХ КЛЕЕВ

Для создания клеевых соединений строительных конструкций в Харьковском национальном университете городского хозяйства имени А. Н. Беке-това при участии автора разработаны составы акриловых клеев. Компоненты их изготавливаются в Украине. Клеи эти значительно дешевле эпоксидных и др. полимерных клеев. Акриловые клеи малокомпонентны, просты и надежны в приготовлении, менее токсичны, их можно приготовить непосредственно на месте производства работ. Когезионная и адгезионная прочность акриловых клеев не ниже эпоксидных.

В этих акриловых клеях ранее было использовано связующее в виде акриловой самотвердеющей пластмассы АСТ-Т. Это значительно суживало их применение, особенно при температуре среды выше 50°C. Кроме того, когезионная и адгезионная их прочности имели значения, не позволяющие экономить материалы строительных конструкций: бетон, металл и т.п. [41; 89].

Анализ свойств и опыт применения акриловых клеев ранее позволил создать улучшенные составы акриловых клеев с повышенными адгезионными и когезионными свойствами [42-53; 90], термостойкостью для надежного и экономного соединения бетонных и железобетонных конструкций, крепления оборудования и строительных конструкций анкерными болтами и арматурными выпусками, заделанными в бетон. Названные конструкции эксплуатируются при температуре окружающей среды до 130°C [1].

Разработанные составы акриловых клеев были разбиты на три группы (табл. 2.1).

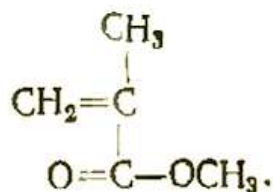
Первая группа имеет повышенную адгезионную прочность, вторая – адгезионную и третья обладает повышенной термостойкостью.

В качестве связующего этих клеев используется акриловый полимер – мономерный компаунд холодного отверждения, состоящий из двух компонентов: суспензионного полиметилметакрилата в виде порошка и жидкого мономера метилового эфира метакриловой кислоты. Акриловый компаунд характеризуется высокой технологичностью и малой трудоемкостью в приготовлении, достаточной жизнеспособностью, быстрым отверждением при нормальной температуре, невысокой и регулируемой вязкостью, удовлетворительными физико-механическими свойствами отвержденного продукта.

Таблица 2.1 – Составы улучшенных акриловых клеев

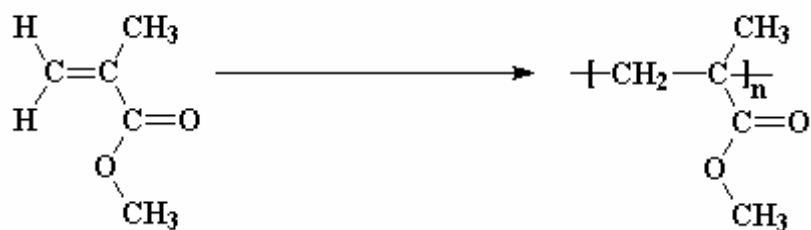
Составы	Полиметилметакрилат	Метилметакрилат	Перекись бензоила	Диметиланилин	Слюда моотая	Кварцевый песок фракции 0,14-0,63 мм	Поливинилхлоридная хлорированная смола	Стирольно-инденовая смола	Песок из шлаков электропечаного силикомарганца	Акриловая сополимерная смола АКС-02	Оксид цинка	Метакриловый ангидрид	Глицидилметакрилат	Аллилметакрилат	Отходы асбестового текстильного производства	Кварцевый песок молотый	Сополимер КОРС 3 ангидридами кислот	Пара-Ксилольная фракция	Винилметакрилат	Метиловый эфир 2-цианакриловой кислоты	Диэтиленгликольдиметакрилат	Гликольдиметакрилат	α-Метилстирол	Акрилонитрил	Фумаронитрил	Стирол	Поливинилбутираль	2,5-диметилстирол
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Когезия																												
1	20	20	0,5	0,5	11	43	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	24	24	0,5	0,4	-	47,6	1	-	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	20-30	20-30	0,5-1,0	0,3-0,5	-	-	-	2-4	решта	-	-	4-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	20	14	0,5	0,3	8	49,2	-	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	20	15	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	15	42,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	20	14	0,5	0,3	-	54,2	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-
7	20	15	0,5	0,5	-	55	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-	-
Адгезия																												
8	20-30	20-25	0,5-1	0,3-0,5	-	-	2-4	7-10	решта	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	20	16	0,5	0,3	-	56,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	20	20	0,5	0,3	-	-	-	5	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-
11	20	15	0,5	0,3	6	51,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-	-	-	-	-
Теплостойкость																												
12	20	15	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	3	56,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	20	20	0,5	0,5	6	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	20	17	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-
15	20	12	0,5	0,3	6	53,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	2	-	-	-	-
16	20	15	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	2	-	-
17	20	20	0,5	0,3	11	43,2	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	20	15	0,5	0,3	8	49,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7
19	20	20	0,5	0,3	-	-	2	-	53,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Стойкость к коррозионным воздействиям																												
20	20	15	0,5	0,3	8	48,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	3	-	-
Контрольный																												
	20	20	0,5	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Метилметакрилат представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 100°C , плотностью $0,949 \text{ г/см}^3$, с характерным запахом. Структурная формула его имеет вид:



Полимеризация метилметакрилата имеет цепной, радикальный характер и может проходить под воздействием радиации, тепла, света, перекисей и окислительно-восстановительной системы, инициирующих рост свободных радикалов.

Второй основной компонент акрилового связующего клея является полиметилметакрилат, который получают методом радикальной виниловой в суспензии полимеризации из мономера метилметакрилата.



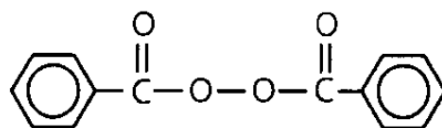
В результате полимеризации получают полиметилметакрилат, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$, предел прочности при сжатии $100\text{--}160 \text{ МПа}$, предел прочности при растяжении $60\text{--}80 \text{ МПа}$, модуль упругости $3,2\text{--}4 \cdot 10^3 \text{ МПа}$, ударная вязкость $1,5\text{--}2 \text{ кДж/см}^2$, теплоемкость $1,44 \text{ кДж/(кг} \cdot ^{\circ}\text{C)}$, водопоглощение за 24 ч до $0,17$.

В качестве основного наполнителя в акриловой композиции использован природный минерал – кварцевый песок. Крупность фракции песка от $0,14$ до $0,63 \text{ мм}$, насыпная плотность 1500 кг/м^3 , истинная плотность $2,5 \text{ г/см}^3$, пустотность – $30\text{--}40\%$. Особых требований к влажности наполнителя не предъявляется.

Проанализировав данные, для повышения адгезионной и когезионной прочности акриловых клеев в качестве специальных компонентов были использованы следующие модифицирующие добавки: перекись бензоила, диметиланилин, слюда молотая, поливинилхлоридная хлорированная смола (перхлорвиниловая смола), стирольно-инденная смола, песок из шлаков электропечного силикомарганца, акриловая сополимерная смола, оксид цинка (ZnO), метакриловый ангидрид, глицидилметакрилат, отходы асбестового

текстильного производства, сополимер КОРС с ангидридами кислот, параксилольная фракция каменноугольной смолы, метиловый эфир 2-цианакриловой кислоты, диэтиленгликольдметакрилат, поливинилбутираль, асбест хризолитовый, α -метилстирол, акрилонитрил. Стабилизирующее действие данных добавок, характеристики которых приведено ниже, можно считать следствием изменения как химической структуры заполимеризованных молекул исходного мономера, так и в целом надмолекулярной структуры клея.

Перекись бензоила – органическое соединение ароматического ряда, содержащее пероксидную группу О-О, связанную с двумя бензоильными группами $C_6H_5-C(O)-$.



Вещество представляет собой бесцветные кристаллы, которые при нагревании и действии ультрафиолетовых лучей разлагаются со взрывом (температура плавления 106 – 108°C). Растворяется в простых и сложных эфирах, хуже растворяется в керосине и петролейном эфире, не растворяется в диэтиленгликоле и кремнеорганических жидкостях. Умеренно растворяется в ацетоне (15,7 %), метилэтилкетоне (16,0 %), бензоле (15,8 %), стироле (12,5 %), метилметакрилате (12,7 %). Получают взаимодействием бензоилхлорида с перекисью водорода в щелочной среде. При гидролизе перекиси бензоила образуется бензойная кислота и гидроперекись бензоила.

Так как перекись бензоила легко разлагается с образованием свободных радикалов: $(C_6H_5COO)_2 \rightarrow C_6H_5COO + C_6H_5 + CO_2$, её применяют как инициатор радикальной полимеризации различных ненасыщенных соединений (акрилонитрила, стирола, винилхлорида и др.) [91, 92].

Метилметакрилат в присутствии пероксида бензоила, взятого в количестве менее 0,0005 моль, образует полимер с высокой молекулярной массой, содержащий 0,01-0,1% сшивок. Причина этого заключается в наличии подвижных третичных атомов водорода в мономере и полимере, которые легко отщепляются под влиянием радикалов и образуют новые радикалы, способные к реакциям разветвления и сшивки [5, 92].

Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$ – органическое соединение, принадлежащее к классу третичных аминов, третичный жирноароматический амин. Представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 192,5-

193,5 °С и плотностью 0,9557 г/см³ (20⁰С), смешивается с большинством органических растворителей; растворимость в воде 1-1,4% (12⁰С). Получают нагреванием анилина и метилового спирта в присутствии H_2SO_4 под давлением.

Слюда молотая ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) – порошок с частицами пластинчатой, слоистой формы размером 3-5 мкм, предварительно высушена и измельчена до мелкодисперсного состояния, размер частиц вводимых добавок не превышал 1-15 мкм.

Мелкодисперсные частицы слюды исполняют роль активного минерального наполнителя. Введение слюды в полимер улучшает показатели огнестойкости, тепло- и электрофизические свойства, снижает токсичность при горении, оказывает армирующее действие, придавая пластмассе дополнительную прочность и твердость, уменьшает усадку при отверждении клеевой массы, повышает стойкости к действию различных жидких сред и придает клеям антикоррозионные свойства. Использование слюды позволяет клеевым составам достичь более высоких прочностных показателей при различных видах нагружения образцов клеев [93].

Поливинилхлоридная хлорированная смола – представляет собой продукт дополнительного хлорирования поливинилхлорида. Содержит 62-65% (масс) химически связанного хлора. По внешнему виду представляет собой порошок, крошку или чешуйки от белого до бледно-кремового цвета. Хорошо растворяется в метилметакрилате.

Смола образует бесцветные прозрачные покрытия с очень малой влагонепроницаемостью, стойкие к действию воды, растворов кислот и щелочей, однако хрупкие и со слабой адгезией. Для повышения адгезии, термостойкости ее комбинируют с другими пленкообразующими веществами [94].

Стирольно-инденовая смола, вещество коричневого цвета, выпускается в виде гранул или пластинок размером до 3 мм. Растворяется в алифатических и хлористых углеводородах, не растворяется в алифатических углеводородах и воде. Обладает устойчивостью к щелочам и разбавленным кислотам, термостойка. Обладает высокими диэлектрическими свойствами. Широко применяется в различных производствах, в том числе и строительстве [95].

Песок из шлаков электропечного силикомарганца. Шлаки, образующиеся при выплавке ферросплавов алюминотермическим способом, характеризуются повышенным содержанием глинозема, в них мало кремнезема и окислов железа, они обладают высокими огнеупорными, а также абразивны-

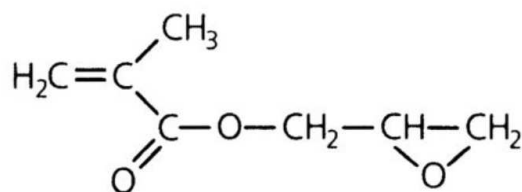
ми свойствами, отличаются устойчивостью в агрессивных средах и применяются в производстве огнеупоров и жаростойких бетонов [96].

Акриловая сополимерная смола – сополимер метилметакрилата, бутилакрилата, метакриловой кислоты и стирола. Смолу выпускают в виде раствора сополимера $(46,5 \pm 1,5)\%$ -ной концентрации в смеси растворителей: бутилацетата и ксилола в соотношении 1:1, получаемой полимеризацией в растворе. Представляет собой прозрачную бесцветную или слегка желтую вязкую жидкость без механических включений. Благодаря такой консистенции она эффективно совмещается с метилметакрилатом и подвергается сополимеризации с ним в процессе отверждения композиции [97]. Это может приводить к изменению плотности сшивки и тем самым оказывать влияние на интенсивное прохождение релаксационных процессов в полимере, и как следствие повышать адгезию полимерной клеевой композиции к бетону.

Окись цинка (ZnO) – порошок белого цвета. Придает полимерам некоторые специальные свойства, в том числе повышает их прочность. Оксиды металлов взаимодействуют с нестабильными веществами, содержащимися в полимерах с образованием хелатных соединений, а так же действуют как антиоксиданты. Они могут захватить мигрирующие ионы с поверхности стали. Эти ионы при высокой температуре являются катализаторами термоокислительной деструкции.

Метакриловый ангидрид – $(C_8H_{10}O_3)$. Жидкость с температурой плавления $16^{\circ}C$, кипения $163^{\circ}C$. Растворяется в воде с разложением, а также растворяется в спирте, эфире. Обычно массовое содержание сомономера 5-10%. Применяется в органическом синтезе для модификации полиметилметакрилата путем сополимеризации метилметакрилата с полифункциональными соединениями, тем самым улучшая недостаточную поверхностную твердость и теплостойкость (по Вика $105-115^{\circ}C$).

Глицидилметакрилат, $(C_7H_{10}O_3)$ – горючая бесцветная жидкость с температурой кипения $253,7^{\circ}C$.



Характерной особенностью глицидилметакрилата является его двойная функциональность – за счет метакриловой и эпоксидной групп. Это дает ему возможность сочетать химические свойства акрилатов, реагируя со стиролом, акрилатами или этиленом, и эпоксидов. Эпоксигруппа глицидилметакрилата

способна к различным химическим превращениям как в мономере, так и в полимерах. Ее способность легко реагировать с различными веществами (аминами, фенолами, кетонами, карбоновыми кислотами, галогенсодержащими и др.) позволяет синтезировать множество новых химических соединений. Небольшие добавки глицидилметакрилата и его производных в полимерные материалы могут улучшать их механические, адгезионные характеристики, химическую и атмосферную стойкость без ухудшения технологичности композиции [98].

Отходы асбестового текстильного производства состоят из дробленых серпентинитов мелких фракций с содержанием небольших количеств некоторых минералов и свободных несортных волокон хризотил-асбеста, содержащих до 80 % оксидов кремния и магния, которые пользуются традиционным спросом для производства полупроводников, волоконной оптики, электротехнических изделий и т.п. Применяют в смесях с органическими вяжущими и в виде минерального порошка - наполнителя в различных мастиках.

Содержание основных компонентов, в зависимости от типа серпентинита, колеблется в пределах, % мас.: 35-40 MgO ; 35-40 SiO_2 ; 5-6 H_2O ; 5-20 $Fe_{общ}$; 1-2 Cr , Ni , V , Ti , Al и др. Основными сопутствующими минералами являются: асбест ($Ca_2(Mg, Fe_{3+})_5Si_8O_{22}(OH)_2$); хромит ($FeCr_2O_4$); магнетит ($FeFe_2O_4$). В небольших количествах могут встречаться оливин, тальк, брусит, доломит, магнезит, кальцит и др. Структура серпентинита слоистая и представляет из себя чередование бруситовых $Mg(OH)_2$ и тридимитовых (SiO_2) слоев [96].

Сополимер КОРС с ангидридами кислот – образуется при выделении и очистке стирола в процессе ректификации. Применяют в лакокрасочной промышленности как пленкообразующее вещество, а также для увеличения адгезии к мокрому бетону и металлу в композиционных материалах [99, 100].

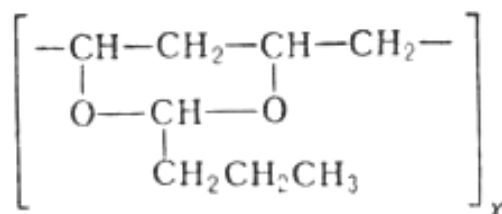
Пара-ксилольная фракция – отход производства изопрена с содержанием параксилола 65-68 % мас. Пара-ксилольная фракция представляет собой жидкость от светлого до светло-коричневого цвета – ($\rho = 0,83-0,85 \text{ г/см}^3$) содержащей мас, %: п-ксилол 65-68, толуол 16-19, бензол 3-5, алкилзамещенные ароматического углерода – остаток. Алкилзамещенные ароматического углерода включают этилбензол, изопропенбензол и бутилбензол, которые могут выполнять роль пластификаторов [96].

Метиловый эфир 2-цианакриловой кислоты. Введение метилового эфира 2-цианакриловой кислоты в состав полиакрилатных клеев приводит к

повышению адгезии к бетону благодаря образованию сополимера метилметакрилата с метиловым эфиром 2-цианакриловой кислоты. Наличие в молекуле мономеров групп CN и CO при углероде с двойной связью обуславливает ускорение твердения начальных продуктов полимеризации метилового эфира 2-цианакриловой кислоты в отсутствии инициаторов и ускорителей даже в присутствии следов влаги на поверхности склеивания [101].

Диэтиленгликольдиметакрилат – сополимер, содержащий лишь весьма незначительное количество этиленгликольдиметакрилата, обладает улучшенными свойствами по сравнению с полиметилметакрилатом, так как за счет возникновения поперечных мостиков образуются трехмерные молекулы. Такое пространственное сцепление оказывает благоприятное влияние на механические свойства этих смешанных полимеров, например, на их твердость, прочность, устойчивость к действию растворителей и высокой температуры.

Поливинилбутираль – аморфный бесцветный полимер со степенью полимеризации 500-1600, растворим в спиртах, кетонах, эфирах; добавка к ним 5% воды улучшает их растворяющую способность.



В технических поливинилбутирялах содержится 65-78 % винилбутиральных звеньев. Хорошо совмещается с пластификаторами (фталатами, себацинатами или другими сложными эфирами), феноло-, мочевино-, меламино-формальдегидными смолами. Обладает высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву, бетону и др. материалам. Выше 160°C разлагается с выделением воды и масляного альдегида. Группы OH в поливинилбутирале могут взаимодействовать с диэпоксидами и диизоцианатами, феноло-и мочевино-формальдегидными смолами, многоосновными кислотами, хроматами и бихроматами металлов, образуя сшитые нерастворимые продукты [102].

Асбест хризолитовый – $(3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ гидросиликат магния, по химическому составу близкий хорошо известному всем минералу – тальку $(3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O)$, то есть с химической точки зрения он абсолютно безвреден для организма. Асбест хризолитовый применяется при рабочей температуре $500-1500^\circ\text{C}$ [103].

Кристаллы хризолита асбеста имеют необычное строение: они представляют собой тончайшие полые трубочки-фибриллы диаметром $2,6 \cdot 10^{-5}$ мм

и длиной до 2-3 см. Такие кристаллы напоминают мягкие целлюлозные волокна хлопковой ваты. В то же время, будучи материалом неорганическим, волокна хризолит-асбеста не горят и выдерживают высокие температуры. Применяется как добавка, повышающая адгезионную и термостойкую способности клеев.

α-метилстирол, $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ – подвижная бесцветная жидкость с резким специфическим запахом. Используется как сомономер в производстве сополимера со стиролом, неких видов АБС-пластиков, владеющих более высокой теплоустойчивостью, чем полистирол, и бутадиен-стирольных каучуков, а также полимер α-метилстирола применяется для совмещения с ПВХ и другими полимерами с целью повышения их теплостойкости [5].

Акрилонитрил – $(CH_2=CH-C\equiv N)$ бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля или вишневых косточек, растворима в воде, температура кипения $77^{\circ}C$. Пары тяжелее воздуха [5].

Акрилонитрил используют в производстве сополимеров с винилхлоридом, стиролом и др., цианэтилцеллюлозы, акриламида, метилакрилата, глутаминовой кислоты и адиподинитрила.

Были проведены экспериментальные исследования по определению влияния указанных в тексте добавок на адгезионную и когезионную прочность и теплостойкость акриловых клеев. Они подтвердили гипотезу авторов. Указанные прочности повысились от 25 до 50 %. Результаты исследований приведены в последующих разделах монографии.

РАЗДЕЛ 3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ КЛЕЕВ

Приготовление клеев – это первая стадия технологического процесса склеивания, от которой в значительной степени зависит качество клея и надежность клеевого шва. Поскольку акриловый клей является системой холодного отверждения, подготовка его осуществляется на месте потребления непосредственно перед применением.

Для разработки технологических процессов при использовании акриловых клеев для устройства соединения элементов бетонных и железобетонных конструкций, а также для заделки стальных анкеров необходимо было исследовать их технологические характеристики, а именно: наполняемость, вязкость, жизнеспособность и длительность их отверждения.

3.1 Приготовление акрилового клея

Срок хранения компонентов – жидкого один год, порошка – не ограничен.

Компоненты клея должны иметь температуру, близкую к температуре помещения, в которой проводятся работы. Если компоненты хранились при пониженной температуре их необходимо предварительно выдержать в отапливаемом помещении во избежание конденсации влаги из воздуха.

Важную роль в приготовлении клея играет взвешивание, которое следует проводить тщательно. Чашки весов должны содержаться в абсолютной чистоте, перед каждым взвешиванием следует проверять правильность показаний. Неправильное взвешивание может привести к нарушению соотношения компонентов в композиции и снижению прочностных характеристик клеевых соединений.

Приготовление клея проводят в посуде, изготовленной из материалов, стойких к воздействию компонентов клея и органических растворителей (мономера – метилметакрилата). Посуда должна плотно закрываться крышкой, на ее внутренних поверхностях не должно быть следов влаги, остатков старого клея, посторонних продуктов и других загрязнений.

Из анализа выполненных исследований [47-49] следует, что наиболее целесообразным как с экономической, так и экологической сторон является использование в качестве наполнителя акрилового клея природного кварцевого песка с крупностью зерен от 0,16 до 1,25 мм (ГОСТ 8736-84).

Эксперименты показали, что приготовление акрилового клея необходимо проводить по следующей схеме. Полимер вводится в мономер-отвердитель при непрерывном перемешивании. Приготовление небольших порций клея целесообразно проводить вручную, не применяя специальных смесителей. Для контроля качества перемешивания клея и его однородности в смесь компонентов можно добавить небольшое количество инертного красителя. В результате смешения полимер набухает в мономере до консистенции, исключающей его оседание. Окончание набухания характеризуется получением одноцветной липкой массы с условной вязкостью по вискозиметру Суттарда 38....40 см. Далее, при непрерывном перемешивании компаунда вводится требуемое количество кварцевого песка. Перемешивание производится до достижения однородности клеевой массы.

Скорость набухания измеряли по промежутку времени с момента смешения компонентов связующего до приобретения им вязкости, соответствующей оптимальному состоянию массы для наполнения песком. Для этого в нескольких сосудах смешивали мономер с полимером, затем в ходе набухания смеси в сосуды вводили заданное количество кварцевого песка и визуально определяли однородность перемешивания. Одновременно с этим по вискозиметру Суттарда находили условную вязкость состава, соответствующую лучшей степени перемешивания.

Эксперименты показали, что акриловый компаунд приобретает клеящую способность вследствие набухания полимера в отвердителе (мономере) после их смешивания. Набухание представляет собой увеличение массы полимера в результате поглощения низкомолекулярной жидкости после смешивания и проходит следующие стадии:

- смачивание полимерных частиц мономера без внутренней пропитки;
- набухание полимерных частиц с поверхности и частичное растворение их в мономере – масса становится липкой;
- дальнейшая диффузия мономера внутрь частиц, в результате чего снижается количество свободного мономера – масса теряет липкость.

Первоначальная вязкость компаунда зависит от его состава и возрастает по мере набухания полимера. Одной из характерных особенностей клеев является потеря со времени приготовления технологичности в результате возрастания вязкости при сохранении способности нормально отверждаться. Поэтому в большинстве случаев о жизнеспособности клея судят по изменению его вязкости во времени.

В свете сказанного представилась необходимость исследовать величину начальной вязкости, длительность набухания и жизнеспособность компаунда в зависимости от содержания отвердителя в его составе и температуры окружающей среды. Одновременно велся поиск получения оптимальной и максимальной вязкости для наполнения компаунда кварцевым песком. С этой целью одинаковое количество составляющих акрилового компаунда по массе (100:100) смешивали для набухания в нескольких емкостях. Смесь набухала до приобретения прозрачности, липкости. Затем в одну из емкостей вводили 150 мас. ч. песка с крупностью зерен 0,14 мм. Перемешанный раствор должен иметь достаточную подвижность и гомогенность. Одновременно с этим по вискозиметру Суттарда определяли условную вязкость компаунда без наполнителя и фиксировали время от начала смешения компонентов. Для определения оптимальной вязкости опыты повторяли до достижения равномерного распределения зерен песка в объеме компаунда, а максимальной – до приобретения им вязкости, исключающей наполнение его песком. Очевидно, для разных составов вязкость в таком случае должна быть одинаковой. На каждой ступени проводили до 10 замеров. Разброс показаний составил менее 5%.

При определении начальной вязкости, длительности набухания и жизнеспособности варьировали содержание отвердителя (60, 80, 100, 120, 140, 160 и 180 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера). Температуру составов поддерживали около 20°C.

Экспериментами установлено, что с увеличением доли мономера начальная условная вязкость уменьшается почти в пять раз, а длительность набухания увеличивается от 3,5 до 33 мин.

Далее определяли влияние температуры (от 0 °C до 25 °C) на начальную вязкость и длительность набухания рекомендуемого для клеевой анкеровки состава (100:100 мас. ч. отвердителя и полимера). С повышением температуры длительность набухания уменьшается и составляет 140, 30, 15, 10 и 6 мин при 0, 10, 15, 20 и 25°C.

Экспериментами установлено, что оптимальная условная вязкость компаунда для наполнения его кварцевым песком соответствует диаметру расплыва по вискозиметру Суттарда 38-40 см, а максимальная – 24 см.

При исследовании жизнеспособности замеры вязкости производились с момента достижения величины расплыва 38...40 см и до потери возможности наполнения компаунда кварцевым песком.

Далее для приготовления клея при непрерывном перемешивании металлической или деревянной лопаткой вводили (согласно принятому составу) требуемое количество наполнителя (кварцевого песка) и соответствующей добавки. Перемешивание производилось до достижения клеевой массой однородного состояния.

На основании результатов, приведенных в разделах 1, 2, 3 монографии, установлены модифицирующие добавки, повышающие адгезионную и когезионную прочность, а также теплостойкость акриловых клеев.

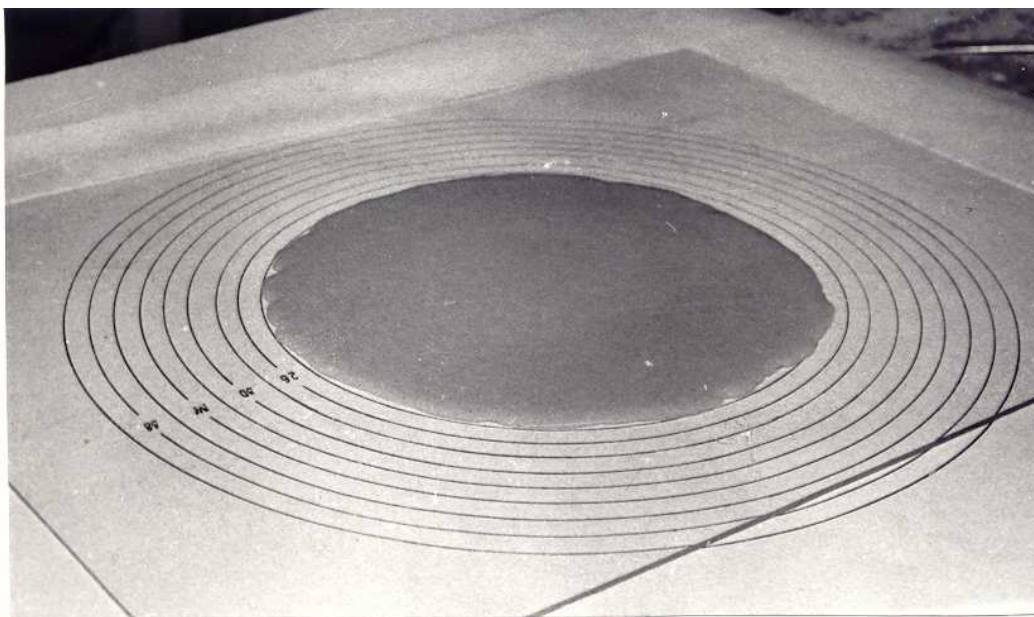
3.2 Вязкость акрилового клея

Измерение вязкости акрилового клея во время полимеризации позволяет проследить процесс его структурообразования. Влияние наполнителя на реологические свойства композиционной системы исследовано в ряде работ [2; 10; 17; 23; 66]. Как указывалось выше, вязкость определяли с помощью вискозиметра Суттарда по диаметру расплыва клея (в сантиметрах). В основной состав компаунда вводили определенное количество песка, перемешивали до получения однородной массы и заливали ее в цилиндр вискозиметра Суттарда. Диаметры растекания акрилового клея в зависимости от его состава показаны на рисунке 3.1.

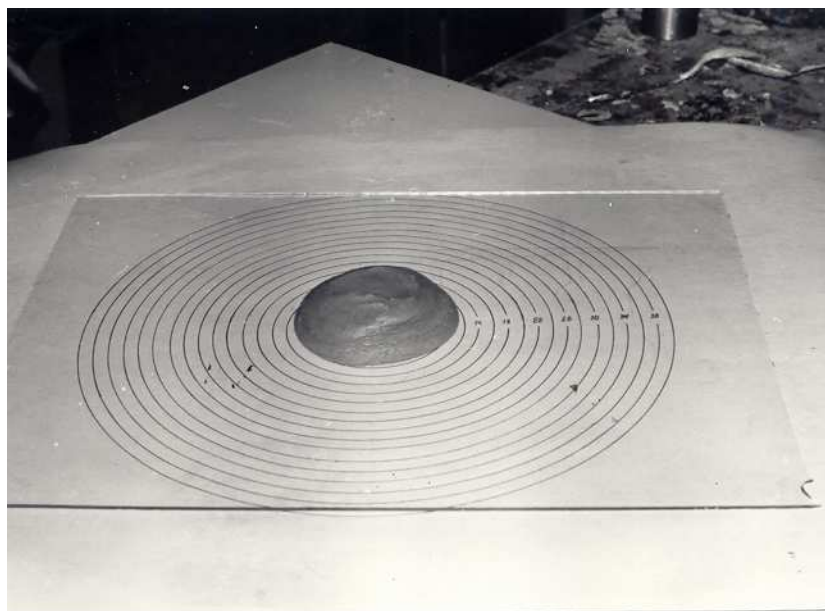
С целью определения влияния количества наполнителя на вязкость клея одинаковое количество составляющих акрилового компаунда по массе (100:100 мас. ч.) смешивали в трех емкостях. После приобретения смесью прозрачности и липкости в каждую из емкостей вводили 50 мас. ч., 100 мас. ч. и 150 мас. ч. песка крупностью зерен до 0,16 мм. Перемешанные до однородной массы растворы заливали в цилиндры вискозиметров Суттарда и определяли вязкость. При этом фиксировали время от начала смешения компонентов. На каждой ступени, для указанных составов (по наполнителю) производили до 10 замеров. На рисунке 3.2 показана зависимость вязкости от количества наполнителя. Разброс величин изменения вязкости составил менее 5%. Влияние крупности зерен наполнителя на вязкость модифицированного акрилового клея исследовали путем наполнения компаунда (100:100 мас. ч.) 150 мас. ч. кварцевого песка с крупностью 0,16; 0,315 и 0,63 мм. Полученные результаты приведены на рисунке 3.3. Исследованиями установлено, что вязкость акрилового клея увеличивается с увеличением количества и уменьшением крупности частиц песка. Это объясняется влиянием сильно развитой поверхности зерен наполнителя, его ориентирующей спо-

способности при структурообразовании композиции, что свидетельствует о роли наполнителя как структурообразующей добавки.

Исследование влияния количества мономера на вязкость клея производили на составе состоящем из 100 мас. ч. полимера и 150 мас. ч. песка крупностью 0,16 мм путем изменения количества мономера, а именно 60, 80, 100, 120, 140, 160 и 180 мас. ч. Результаты опытов приведены на рисунке 3.4.



а)



б)

Рисунок 3.1 – Характер расплыва акрилового клея:
а – диаметр расплыва 24 см; б – диаметр расплыва 13 см

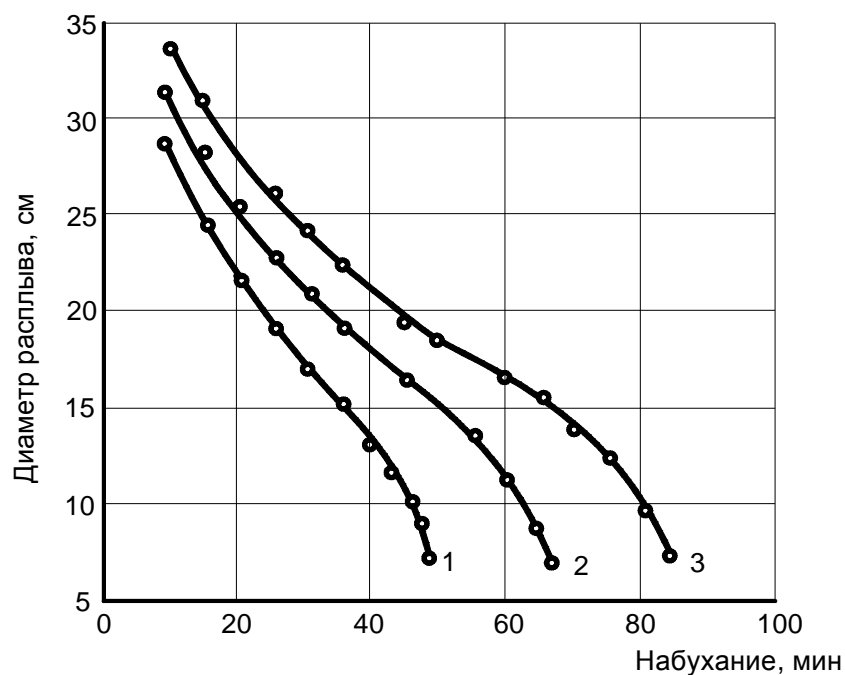


Рисунок 3.2 – Влияние количества наполнителя на вязкость клея.
Песок крупностью 0,16 мм по массе: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150

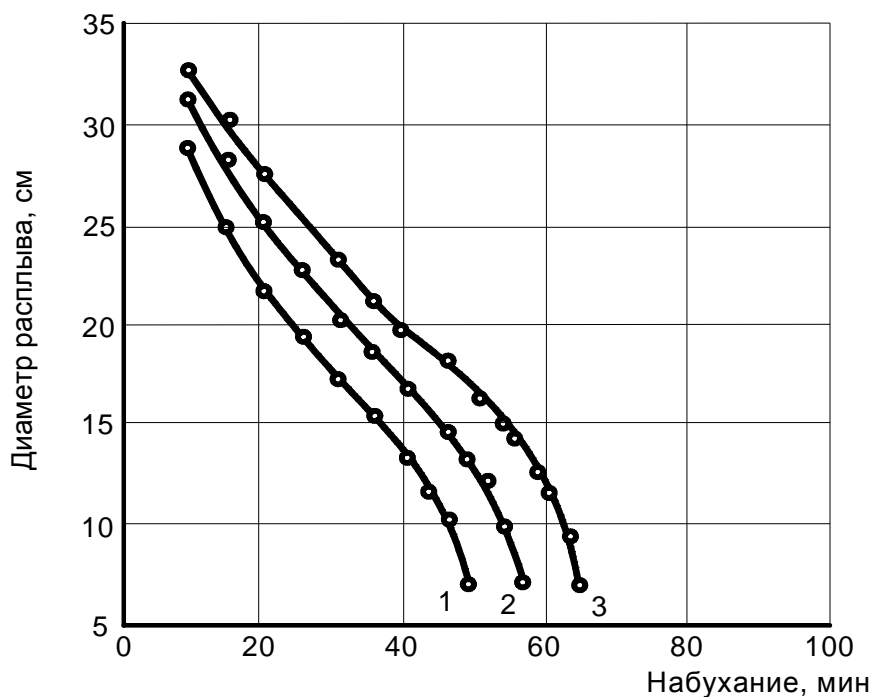


Рисунок 3.3 – Влияние крупности зерен наполнителя на вязкость клея.
Крупность зерен: 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – 0,63 мм

Вязкость акрилового клея зависит от температуры окружающей среды, что подтверждается результатами экспериментальных исследований (рис. 3.5). Состав акрилового клея 100:100:150 мас. ч. (песок крупностью до 0,16 мм). Температура окружающей среды при испытании составляла 0; 10;

15; 20 и 25 °С. Результаты испытаний показывают, что с понижением температуры окружающей среды вязкость клея увеличивается.

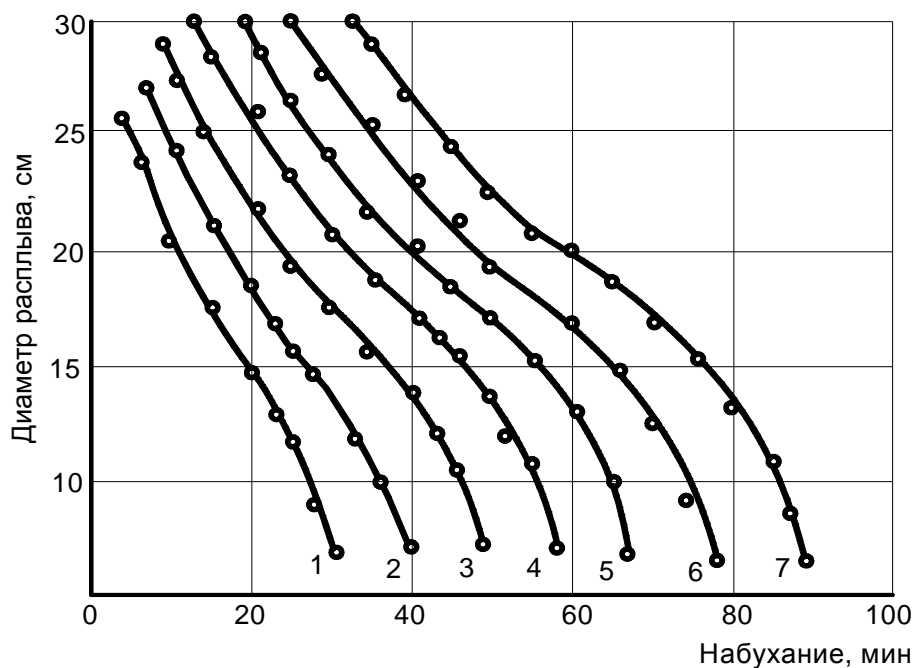


Рисунок 3.4 – Влияние количества мономера на вязкость клея.
Мономер по массе: 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 140; 6 – 160; 7 – 180

Таким образом, эксперименты по определению влияния на вязкость акрилового клея модифицирующих добавок и условий полимеризации показали следующее:

- введение модифицирующих добавок в клей практически не оказывает влияния на вязкость клеевой системы.

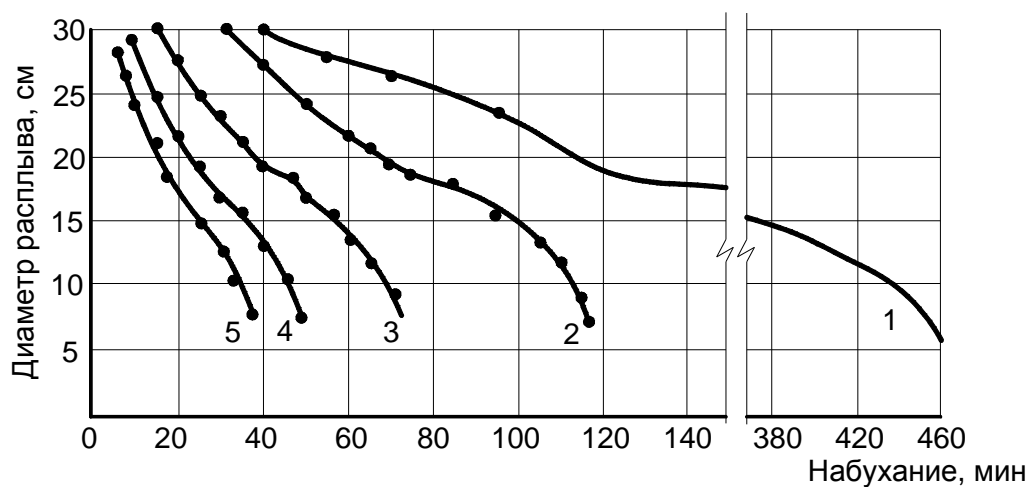


Рисунок 3.5 – Влияние температуры окружающей среды на вязкость акрилового клея.
Температура: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25 °С

- существенное влияние на вязкость акрилового клея оказывает количество отверждающего агента в нем (окислительно-восстановительной системы), количество и крупность зерен наполнителя, а также температурные условия полимеризации.

3.3 Наполняемость модифицированного акрилового клея

При использовании акрилового клея для устройства клеевых соединений элементов строительных конструкций важным фактором является знание степени наполнения компаунда кварцевым песком различного количества и крупности, а также модифицирующих добавок. Это позволило подобрать оптимальные составы акриловых клеев различных составов, обладающих достаточной подвижностью для устройства указанных клеев соединения.

В набухший до установленной вязкости акриловый компаунд вводили заданное количество кварцевого песка. После тщательного перемешивания до однородной массы определяли условную вязкость по вискозиметру Суттарда. Содержание кварцевого песка при одной и той же величине крупности зерен наполнителя увеличивали до потери составом удобоукладываемости. По отношению к ранее установленной условной вязкости, оптимальной для использования акрилового клея для создания клеевого соединения, определяли степень максимального наполнения компаунда кварцевым песком при температуре 20 ± 2 °С.

Известно, что течение полимерных материалов характеризуется значительным отклонением от ньютоновского поведения, т.е. отсутствием прямой пропорциональности между напряжением сдвига и скоростью сдвига [104]). Особенностью наполненных систем является существование предела текучести, который проявляется начиная с некоторой концентрации наполнителя, когда клей приобретает пластичность, то есть теряет способность течь при любом сдвиговом напряжении. Очевидно, в данном случае величина критической концентрации будет зависеть от крупности зерен наполнителя, а также от состава акрилового компаунда. Влияние крупности зерен песка на наполняемость основного состава акрилового компаунда исследовали с использованием кварцевого (крупность зерен 0,16; 0,315 и 0,63 мм) и вольского песка в одном и том же виде и количества модификатора. Для определения влияния состава компаунда изменяли количество мономера от 60 до 200 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Кварцевый песок при этом принимали с крупностью зерен 0,16 мм. Одновременно проводили по 6 замеров, где раз-

брос показаний составил менее 5%. Результаты исследований приведены на графиках рисунков 3.6, 3.7.

Установлена предельная степень наполнения основного состава акрилового компаунда, равная для песков крупностью 0,16 мм – 300, 0,315 мм – 500, 0,63 мм – 800 и вольского песка – 700 мас. ч. Используя ранее полученные величины условной вязкости клея, определены возможные составы модифицированного акрилового клея с точки зрения их подвижности для клеевой анкеровки выпусков арматурных стержней периодического профиля (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость условной вязкости клея от степени наполнения его кварцевым песком и 6 мас. ч. окиси цинка

Крупность зерен песка, мм	Количество (мас. ч.) кварцевого песка при диаметре расплыва клея (см)				
	27 см	24 см	18 см	15 см	12 см
0,16	150	180	250	270	280
0,315	250	300	380	400	440
вольский	300	350	440	470	530
0,63	330	400	490	580	600

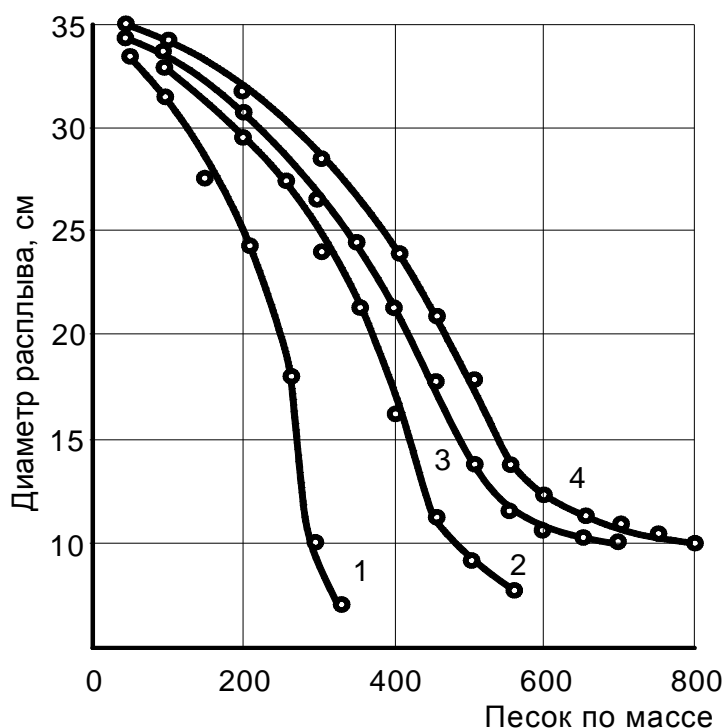


Рисунок 3.6 – Наполняемость компаунда в зависимости от крупности зерен песка. Крупность песка: 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – вольский песок; 4 – 0,63 мм

Как видно из таблицы 3.1, вязкость акрилового клея можно регулировать введением в состав компаунда кварцевых песков различной крупности. Хорошей подвижностью (условная вязкость 24 см) обладает клей, содержащий песок с крупностью зерен 0,16 мм – 180, 0,315 мм – 300, 0,63 мм – 400 и вольский – 350 мас. ч. Этот вывод хорошо согласуется с рекомендуемыми составами, принятыми при исследовании прочности акрилового клея. Учитывая допустимую условную вязкость (15 см), для клеевой анкеровки можно вводить большее количество песка (табл. 3.1). Однако эти составы имеют недостаточную жизнеспособность.

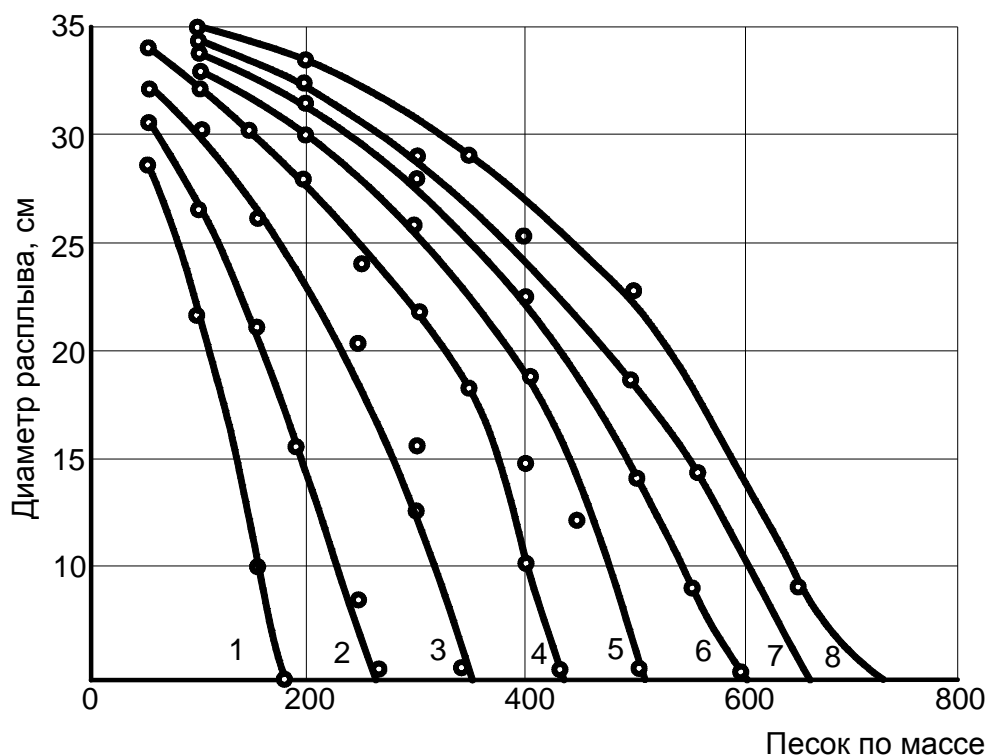


Рисунок 3.7 – Влияние доли мономера на наполняемость компаунда песком крупностью 0,16 мм. Мономер по массе: 1 – 60; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120; 5 – 140; 6 – 160; 7 – 180; 8 – 200

Эксперименты по определению влияния на наполняемость акриловых клеев модифицирующими добавками показали, что введение предложенных добавок не влияет на наполняемость кварцевым песком акриловых клеев.

3.4 Жизнеспособность акрилового клея

Жизнеспособность – это время, в течение которого акриловый клей сохраняет свою технологическую вязкость и может быть использован для заливки в крепежные зазоры, то есть пока он способен заполнить их.

Как сам термин жизнеспособности, так и способы ее определения не узаконены нормативными документами. Поэтому жизнеспособность обычно определяют по методикам, разработанным самостоятельно.

При определении жизнеспособности наиболее важными технологическими свойствами модифицированного акрилового клея является удобозаполняемость в крепежные зазоры (скважины) и его адгезионная способность.

Жизнеспособность определяли по изменению условной вязкости чистой и наполненной композиции на вискозиметре Суттарда. Определяли полную и технологическую жизнеспособность композиции в зависимости от ее состава и температуры: полная – промежуток времени с момента приготовления до начала отверждения; технологическая – промежуток времени с момента смешения только компонентов связующего до приобретения вязкости, при которой клей становится непригодным для заполнения песком и модификаторами. Для этого наряду с определением условной вязкости по Суттарду в отдельные емкости с клеем вводили кварцевый песок и соответствующие модификаторы для достижения составом вязкости, исключающей дальнейшее наполнение его песком.

Определяли также технологическую жизнеспособность наполненной композиции – промежуток времени с момента приготовления акрилового клея до приобретения им вязкости, препятствующей заполнению скважины под арматурные стержни и выпуски. Для нахождения этой величины наряду с установлением условной вязкости по Суттарду исследуемый клей заливали в скважины в случае заделки в бетон стальных стержней различного профиля до тех пор, пока он имел способность заполнять их.

Зависимость жизнеспособности модифицированного клея от соотношения компонентов определяли при температуре 20 ± 2 °С.

Экспериментальные исследования жизнеспособности модифицированного акрилового клея при температуре 0, 10, 15, 20 и 25 °С производили на составе № 26 (табл. 2.1), где в качестве наполнителя использован кварцевый песок с крупностью зерен до 0.16 мм.

При разработке технологии устройства стальных выпусков из арматуры периодического профиля на модифицированном акриловом клее важным параметром является его технологическая жизнеспособность – время, в течение которого клей пригоден для заполнения им образованных в строительных элементах скважин под выпуски. В связи с этим, необходимо было исследовать влияние на указанный параметр состава компаунда, количество и

крупности наполнителя (кварцевого песка) при принятом модификаторе в композиции, а также температуры окружающей среды.

Влияние состава компаунда на жизнеспособность клея исследовали изменением содержания мономера от 60 до 180 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера, 150 мас. ч. кварцевого песка крупностью зерен до 0,16 мм (рис. 3.8). Определяли кроме того зависимость жизнеспособности клея от количества и крупности кварцевого песка. В первом случае в рекомендуемый состав компаунда (100 мас. ч. мономера и 100 мас. ч. полимера) вводили 6 мас. ч. окиси цинка, а также 50, 100 и 150 мас. ч. кварцевого песка крупностью 0,16 мм.

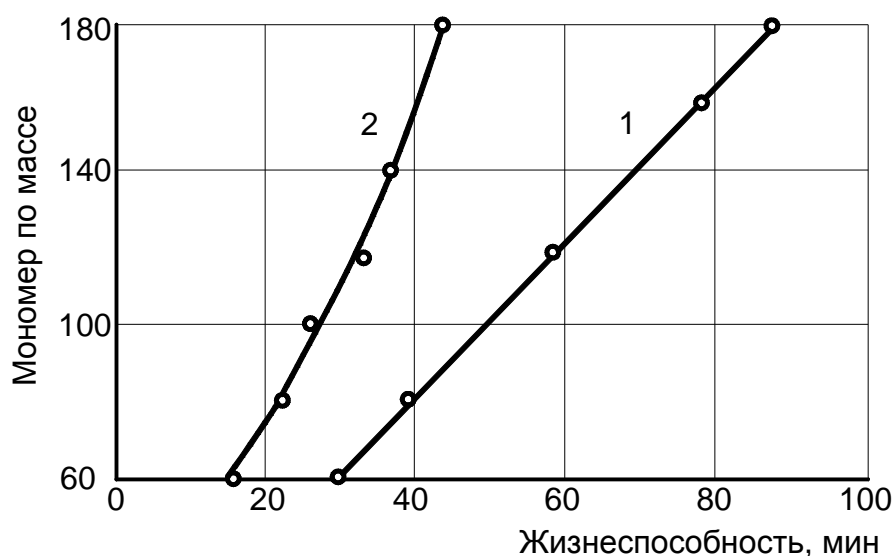


Рисунок 3.8 – Влияние количества мономера на полную (1) и технологическую (2) жизнеспособность модифицированного акрилового клея

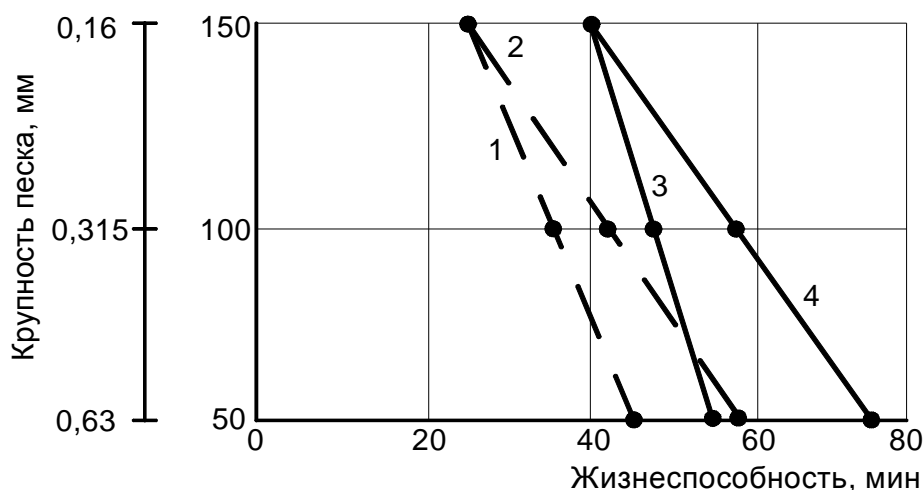


Рисунок 3.9 – Влияние количества (1, 2) и крупности зерен (3,4) кварцевого песка на полную (1, 3) и технологическую (2, 4) жизнеспособность модифицированного акрилового клея

Во втором случае в состав компаунда (100 мас. ч. мономера, 100 мас. ч. полимера) вводили 150 мас. ч. песка с крупностью зерен 0,16; 0,315 и 0,63 мм. При этом наполнение компаунда песком начинали после достижения им в результате набухания оптимальной вязкости. Результаты исследования приведены на рисунках 3.8, 3.9. Для каждого случая производили по шесть замеров. При этом разброс показаний не превышал $\pm 5\%$.

Предварительно было установлено, что для заполнения скважины под выпуски арматурных стержней периодического профиля модифицированный акриловый клей должен иметь максимальную условную вязкость 24 см, а для заполнения скважины при установке отдельных арматурных стержней – 15 см. При 12 см расплыва клей теряет текучесть.

Технологическую жизнеспособность определяли точкой пересечения кривой графика роста вязкости во времени (рис. 3.2 ... 3.5) с прямой, параллельной оси абсцисс и соответствующей условной вязкости, равной 15 см.

Результаты исследований показывают, что с увеличением содержания мономера от 60 до 180 мас. ч. жизнеспособность клея повышается с 22 до 43 мин (рис. 3.8). Основным рекомендуемым составом клея – при 20 °С имеет технологическую жизнеспособность 27 мин. Используя меньшее количество песка или увеличивая его крупность можно повысить жизнеспособность клея до 57 мин (рис. 3.9), сохраняя при этом несущую способность клеевого анкерного соединения.

Значительное влияние на жизнеспособность клея оказывает температура окружающей среды (рис. 3.10). С понижением температуры технологическая жизнеспособность увеличивается и составляет 19; 27; 42; 67; 138 и 259 мин при температуре 25; 20,15; 10; 5 и 0°С. Это явление хорошо согласуется с литературными данными [105].

Проведенные исследования показали, что акриловый клей обладает достаточной жизнеспособностью и поэтому данный показатель может быть использован в качестве технологического критерия при разработке клеевых соединений строительных конструкций. Жизнеспособность его можно регулировать составом компаунда, количеством и крупностью зерен наполнителя. Кроме того, температура среды оказывает существенное влияние на жизнеспособность клея, что должно быть учтено при составлении технологического регламента к применению клеевых составов в строительной индустрии.

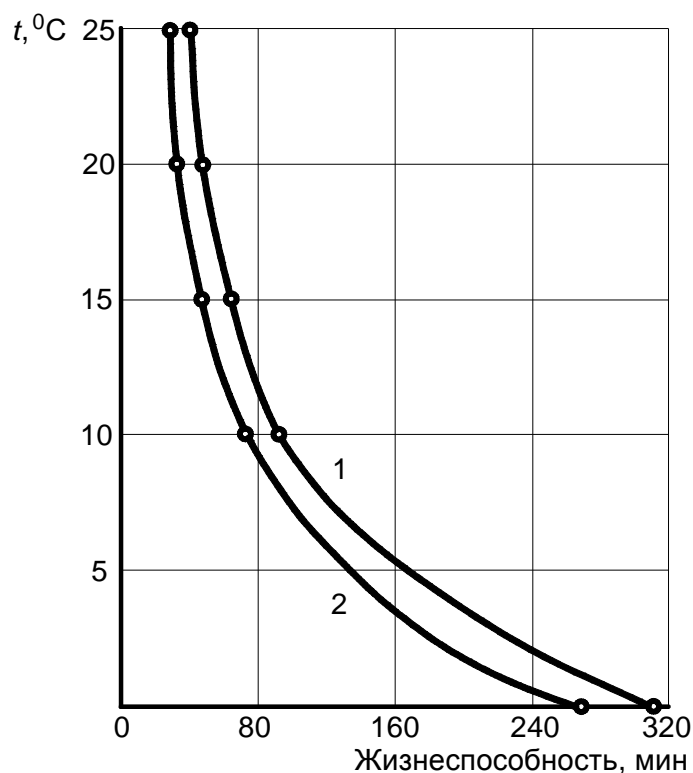


Рисунок 3.10 – Влияние температуры окружающей среды на полную (1) и технологическую (2) жизнеспособность акрилового клея

3.5 Время отверждения акриловых клеев

Время отверждения акриловых клеев определяли различными методами. Одним из методов, нашедший широкое распространение в промышленной практики является метод акустического зондирования. В этом случае клей заданного состава заливали в металлическую форму с размером сторон 10 x 9 x 9 см. В боковых поверхностях формы соосно строго по горизонтальной оси имелись отверстия диаметром 3,4 см, в которые вставляли искательные головки ультразвукового генератора (рис. 3.11), изолированные во избежание прилипания клея слоем конденсаторной бумаги. После этого регистрировались время прохождения ультразвука и его амплитуда до наступления стабилизации измеряемых величин. Наряду с этим измеряли температуру отверждения массы.

Отверждение акрилового клея происходит при нормальной температуре в присутствии двухкомпонентной иницирующей (окислительно-восстановительной) системы, способной вызывать полимеризацию виниловых мономеров. Реакция полимеризации протекает по радикальному механизму по месту разрыва двойной углеродо-углеродной связи в мономере с образованием одинарной C-C связи в полимере. Замена двойной ненасыщен-

ной связи углерода с углеродом одинарной сопровождается выделением тепла, что приводит к значительному экзотермическому эффекту, ускоряющему процесс полимеризации [106]. Инициирование реакции полимеризации акрилового компаунда осуществляется пероксидом бензоила, способным легко распадаться с образованием свободных радикалов. Ускоритель распада инициатора на свободные радикалы при низких (нормальных) температурах без подогрева обеспечивает третичный амин (диметиланилин). В результате реакции происходит переход электрона от амина к пероксиду бензоила. Возникают ионная пара и бензоатный радикал. Свободный бензоатный радикал вступает в дальнейшую реакцию [107].

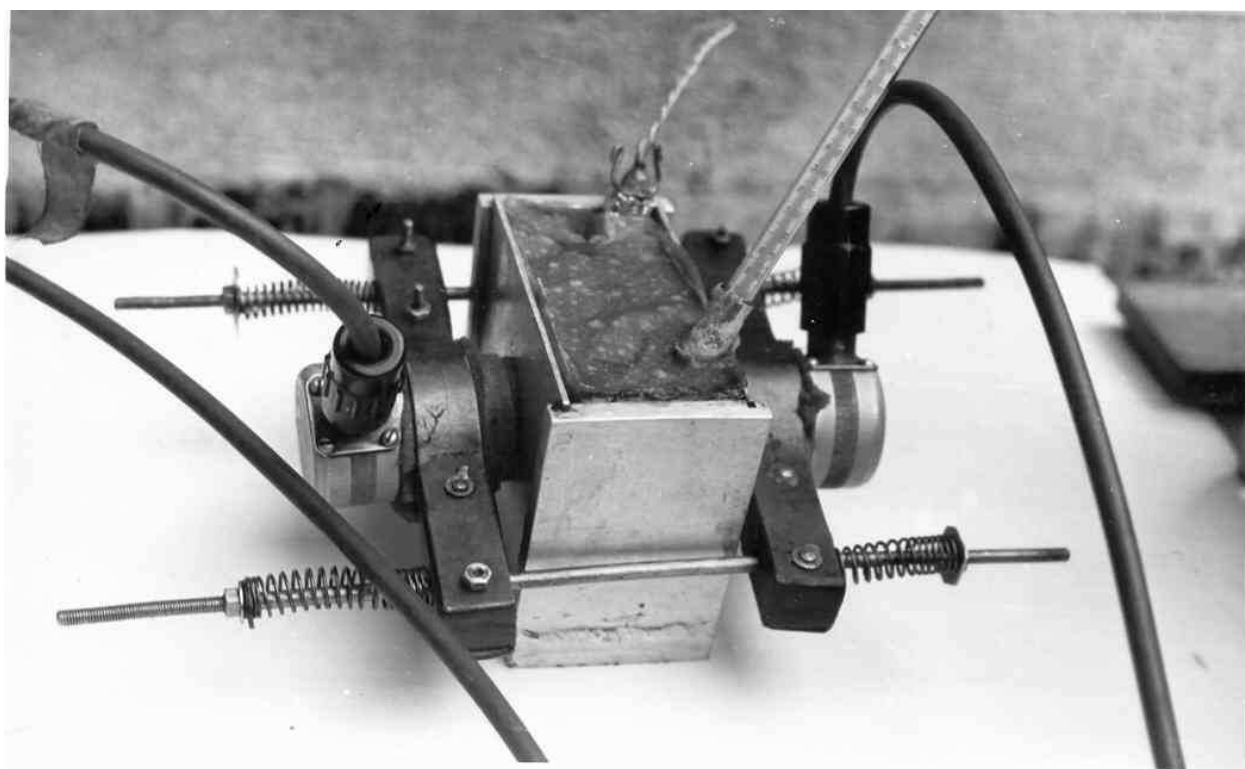


Рисунок 3.11 – Вид формы с акриловым клеем и установленными искательными головками ультразвукового генератора

Положительное влияние на реакцию полимеризации оказывает применение полимера-порошка, что дает возможность использовать явление «гель-эффекта» [5, 9, 107]. В полимерах благодаря межмолекулярному взаимодействию образуются физические связи, величина которых (от 4,2 до 336 кДж/моль) зависит от природы взаимодействующих атомных групп и взаимного расположения цепей, между которыми возникает физическая связь. Несмотря на то, что отдельные взаимодействующие атомные группы ПММА образуют слабые связи (несколько кДж/моль), благодаря комплек-

тарной последовательности полиметилметакрилатных цепей образуются прочные физические связи наподобие сшитого полимера [108], чем и объясняется высокая прочность клея.

В полимер-мономерной композиции физико-химические процессы отверждения сопровождаются выделением экзотермического тепла. Для изучения влияния наполнителя на характер протекания химических реакций снимали термограммы процесса полимеризации акриловой композиции.

Полимеризацию акрилового клея можно рассматривать как двухстадийный процесс:

- наращивание массы частиц микрогеля – акриловый клей имеет вязкотекучее состояние;

- за счет наращивания частицы микрогеля последовательно входят в соприкосновение, образуя единую структуру – акриловый клей переходит в твердую фазу.

Очевидно, что с увеличением степени конверсии (количества прореагированных групп) во времени растет и прочность клея.

Опытным путем установлено [18; 54], что существует связь между кинетикой роста во времени когезионной прочности и полноты полимеризации акриловых композитов. Следовательно, изучение когезионной прочности акрилового клея от времени позволяет высказать суждение о степени его отверждения, а применение акустического метода - о степени его структурирования [109].

Исследовано влияние на кинетику полимеризации количества и размера частиц наполнителя, модификатора, мономера и температуры окружающей среды. Экспериментальные данные были подвергнуты статистической обработке [110; 111].

Для определения влияния количества и размера частиц наполнителя был подвергнуты составы, в которых на 100 мас. ч. акрилового связующего вводилось определенное количество наполнителя. Так, песок с крупностью зерен 0,16 мм вводили в количестве 150 мас. ч. и 200 мас. ч., с крупностью зерен 0,315 мм и 0,63 мм – 200 мас. ч., вольским песком – 200, 300 и 400 мас. ч., соответственно.

Данные экспериментальных исследований свидетельствуют о проявлении экзотермии в ходе процесса полимеризации, что хорошо согласуется с литературными данными [5; 11; 38; 97; 99; 112].

Как видно из экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.12, начало тепловыделения процесса полимеризации акрилового

компаунда при температуре окружающей среды 20 °С наблюдается через 26 мин с момента смешения его компонентов, а экстремальная температура, равная 135 °С – через 78 мин. При введении кварцевого песка крупностью 0,16 мм начало процесса полимеризации замедляется на 11 мин и оно тем больше, чем крупнее частицы песка. Это явление, на наш взгляд, связано с адсорбционным взаимодействием между полимером и твердой поверхностью наполнителя, что приводит к изменению условий протекания реакции формирования твердой фазы полимера [113-115]. При введении песка крупностью 0,315 мм, вольского и крупностью 0,63 мм начало полимеризации замечено через 45, 58 и 51 мин, соответственно (рис. 3.12, табл. 3.1), а достижения экстремальной температуры – через 72, 80, 84 и 91 мин после приготовления клея. Следует отметить, что экзотермический пик в ненаполненном компаунде появляется несколько позже, чем при использовании мелкого (0,16 мм) песка – через 78 минут. Очевидно, при данной концентрации песка доля связующего на границе раздела с наполнителем увеличивается и полимеризация на поверхности твердого тела протекает быстрее, чем в объеме.

Увеличение количества вольского песка в 2 раза повлекло за собой замедление начала полимеризации на 5 мин (рис. 3.13 и табл. 3.1), что связано с образованием дополнительных структурных узлов и снижением молекулярной подвижности. В дальнейшем реакция полимеризации ускорителя – время появления экзотермического пика уменьшается от 84 до 75 мин, что также объясняется увеличением центров структурообразования.

В составах 5, 6 и 7 использован вольский песок с крупностью 0,63 мм.

Влияние количества мономера на длительность полимеризации устанавливается в результате исследования отверждения клея при температуре 25 °С составов № 2 ... 5 (табл. 3.1). Увеличение количества мономера вдвое замедляет начало реакции на 12 мин, а время полимеризации до экстремальной температуры – на 11 мин (рис. 3.14 и табл. 3.2).

Вид экзотермических кривых процесса полимеризации модифицированного акрилового клея разных составов указывает на их идентичность. На начальной стадии процесс полимеризации развивается медленно. В течение 20 мин с момента появления экзотермического тепла температура исследуемого клея увеличивается до 30 ... 40 °С. Затем за 1 ... 2 мин она поднимается еще на 10 °С и за последующие 3 ... 4 мин достигает максимума (экзотермического пика), составляющего более 100 °С. В дальнейшем наблюдается равномерное снижение температуры реакционной системы до уровня окружающей среды (через 278 ... 285 мин). В период охлаждения характерной точкой

на экзотермических кривых (рис. 3.14 и 3.15) является 30 °С, к которой приближается во времени все кривые, независимо от состава акрилового клея, величины и времени достижения экзотермического пика. После чего изменение температуры во всех составах проходит параллельно.

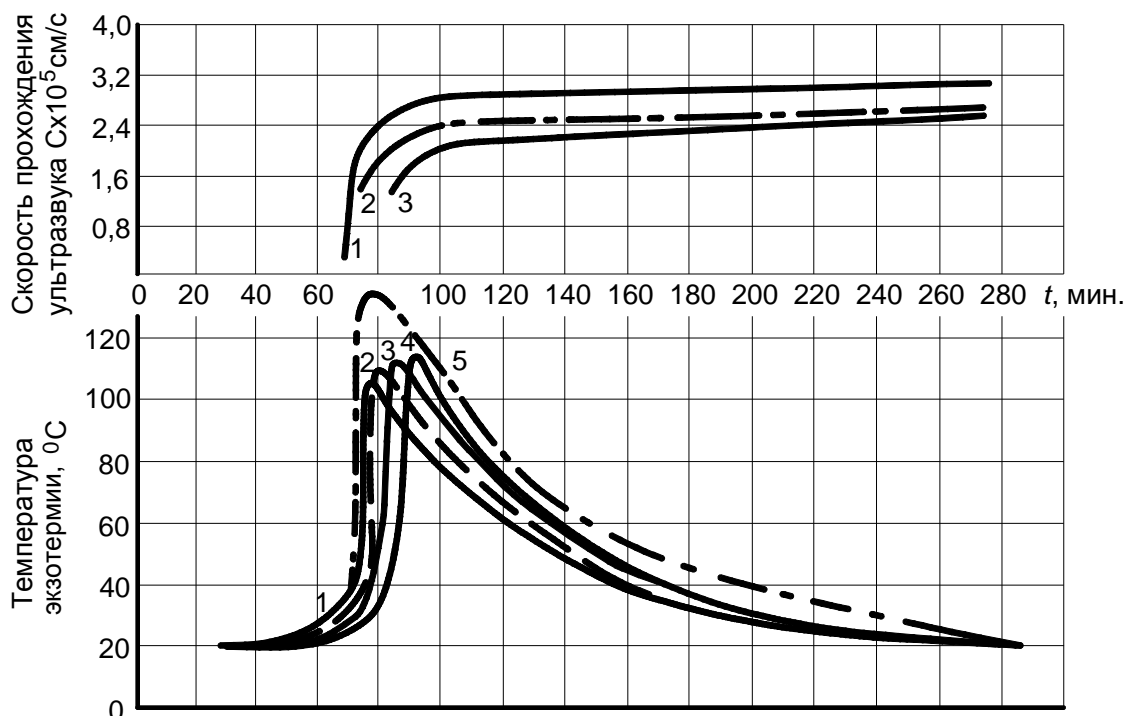


Рисунок 3.12 – Влияние крупности зерен кварцевого песка на длительность отверждения акрилового клея. Крупность зерен: 1 – 0,16 мм; 2 – 0,315 мм; 3 – вольский песок; 4 – 0,63 мм; 5 – акриловый компаунд без наполнителя

Таблица 3.1 – Кинетика полимеризации модифицированного акрилового клея в зависимости от наполнителя при 20°С (модификатор – 6 мас.ч. ZnO)

Состав клея, мас.ч.	Крупность Песка	Длительность полимеризации, мин.					
		t_1	t_2	Экзотерми- ческий пик		t_4	t_5
				t_3	$t, ^\circ\text{C}$		
100:100	-	26	66	78	135	200	280
100:100:200	0,16 мм	37	67	72	108	190	280
100:100:200	0,315 мм	45	71	80	110	192	282
100:100:200	0,63 мм	51	77	91	114	196	285
100:100:200	вольский	48	74	84	112	194	284
100:100:300	вольский	50	69	78	102	190	280
100:100:300	вольский	53	67	75	93	186	278

Примечание: В таблице t_1 – время с момента смешения компонентов пластмассы до начала экзотермии; t_2 – до экзотермии, равной 30 °С; t_3 – до момента появления экзотермического пика; t_4 – до температуры 30 °С в период политееризации; t_5 – время понижения температуры клея до температуры окружающей среды.

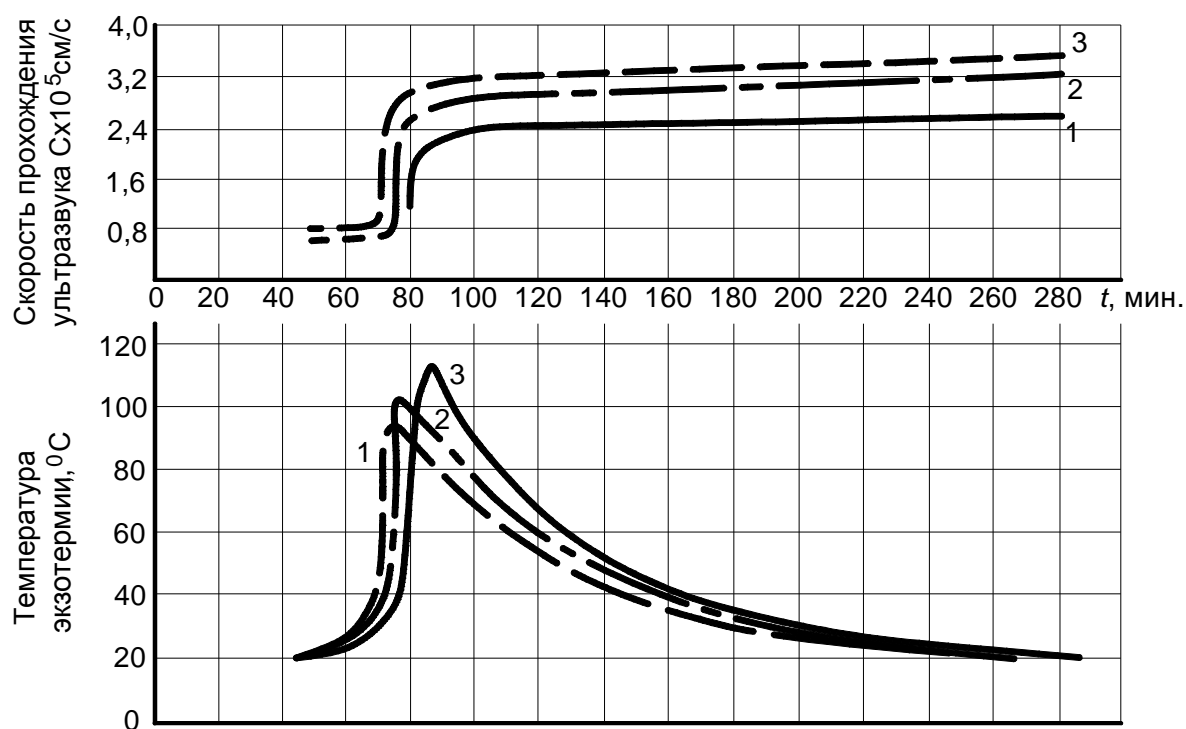


Рисунок 3.13 – Влияние количества кварцевого песка на длительность отверждения акрилового клея. Вольский песок по массе: 1 – 200; 2 – 300; 3 – 400

Таблица 3.2 – Кинетика полимеризации модифицированного акрилового клея в зависимости от содержания мономера при 25 $^{\circ}\text{C}$ (модификатор – 6 мас.ч. ZnO)

Количество мономера, мас.ч.	Длительность полимеризации, мин.					
	t_1	t_2	Экзотермический пик		t_4	t_5
			t_3	$t, ^\circ\text{C}$		
80	20	32	46	108	150	200
100	24	35	49	111	156	215
120	27	37	52	108	157	217
140	29	40	54	106	158	218
160	32	44	56	104	159	220

В наполненных клеевых системах вследствие избирательного адсорбционного взаимодействия часть активных функциональных групп может блокироваться и не принимать участия в реакции полимеризации, что сказывается на тепловом эффекте. В нашем случае наличие наполнителя снижает температуру проявления экзотермического эффекта – чем меньше крупность частиц наполнителя и чем больше его количество, тем ниже температура

(см. рис. 3.14, 3.15 и табл. 3.3) – от 135 °С для ненаполненного компаунда до 93 °С – при 400 мас.ч. вольского песка.

Исследования акустическим методом показали: интенсивное отверждение акрилового клея осуществляется в момент резкого повышения температуры до максимальной, что на графике скорости прохождения ультразвука через полимеризующийся клей (см. рис. 3.12, 3.13) отображено вертикальной прямой. При достижении максимальной температуры (экзотермического пика) клей переходит в твердую фазу. В дальнейшем скорость прохождения ультразвука снижается и к моменту охлаждения клея до температуры, равной 30 °С, стабилизируется. При этом с увеличением количества мономера и кварцевого песка скорость прохождения ультразвука увеличивается, а с увеличением крупности зерен наполнителя – снижается, что можно объяснить ростом центров структурообразования [116].

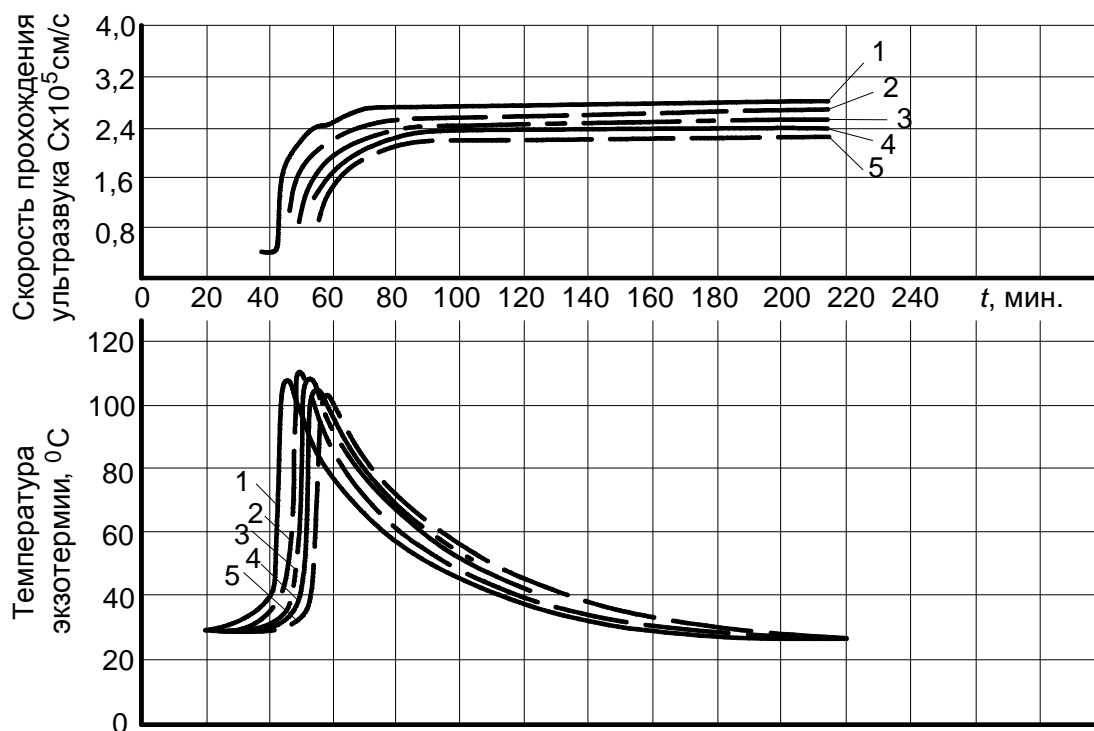


Рисунок 3.14 – Влияние количества мономера на длительность отверждения акрилового клея. Мономер по массе: 1 – 80; 2 – 100; 3 – 120; 4 – 140; 5 – 160

Таким образом, интенсивность отверждения рассмотренных составов клея растет с увеличением содержания кварцевого песка и уменьшением его крупности, что свидетельствует о роли наполнителя как структурообразующей добавки. Длительность отверждения при 30 °С изменяется от 75 до 91 мин в зависимости от состава. На основании акустического метода исследования можно утверждать, что максимальное структурообразование при указанной температуре происходит в течение первых двух часов, что под-

тверждается исследованиями по изучению когезионной прочности модифицированных акриловых клеев [117].

Таблица 3.3 – Скорость прохождения ультразвука через полимеризующийся модифицированный акриловый клей в зависимости от его состава

Состав клея, мас. ч. (крупность песка), мм	$t_{a.c.},$ °C	Экзотермический пик			Стабилизация скорости ультразвука		
		$t_1,$ мин.	$C_1 \cdot 10^5,$ см/с	$t,$ °C	$t_2,$ мин.	$C_2 \cdot 10^5,$ см/с	$t,$ °C
80:100:120 (0,16 мм)	25	46	1,96	108	145	2,74	30,7
100:100:150 (0,16 мм)	25	49	1,89	111	150	2,65	31
120:100:180 (0,16 мм)	25	52	1,80	108	155	2,46	30,8
140:100:210 (0,16 мм)	25	54	1,75	106	155	2,36	30,9
160:100:240 (0,16 мм)	25	57	1,71	104	160	2,26	29,8
100:100:200 (0,16 мм)	20	76	2,19	108	180	2,99	32
100:100:200 (0,315 мм)	20	80	1,97	110	190	2,59	30,8
100:100:200 (0,63 мм)	20	91	1,85	114	195	2,50	30,5
100:100:200 (вольский)	20	84	1,94	112	190	2,53	31,5
100:100:300 (вольский)	20	78	2,36	102	190	3,18	30
100:100:400 (вольский)	20	75	2,71	93	190	3,41	29,5

Примечание: В таблице $t_{a.c.}$ – температура окружающей среды; t – температура клея в момент экзотермического пика и стабилизации скорости ультразвука; $t_{1,2}$ – время с момента смешения компонентов пластмассы до появления экзотермического пика и стабилизации скорости ультразвука; $C_{1,2}$ – скорость прохождения ультразвука. Для рассмотренных составов в качестве модификатора использована мелкодисперсная окись цинка в количестве 6 мас.ч.

За основной показатель при исследовании полноты полимеризации клея была принята его прочность при сжатии. Результаты исследований выполненных [44-46; 48] подтверждают, что интенсивная полимеризация во всех составах модифицированного акрилового клея проходит в течение первых трех часов. Так, в модифицированном акрилового клее состава

100:100:150 мас. ч. (песок крупностью до 0,16 мм) и 6 мас. ч. окиси цинка (модификатор) через час и сорок минут прочность составила 71,85% от прочности (98,61 МПа) образцов этой же партии, выдержанных в течение 30 суток в нормальных условиях. Через 2 часа с момента смешения компонентов клея, она достигла 83,21%, а через 24 часа – 90,21% от проектной прочности. В дальнейшем рост прочности резко замедляется и к 36 часам достигает 94,18% (82,87 МПа), а к 96 часам – 96,31% (94,97 МПа).

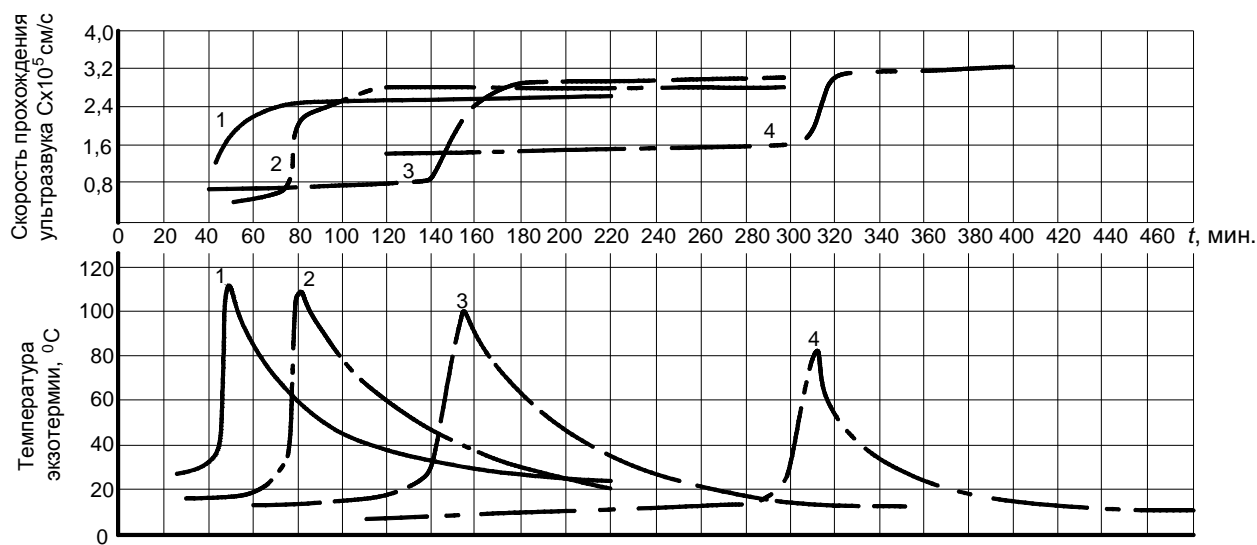


Рисунок 3.15 – Влияние температуры окружающей среды на длительность отверждения акрилового клея. Температура: 1 – 25; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 10°C

Установлено [10; 12; 72; 86], что с увеличением количества наполнителя интенсивность полимеризации возрастает. В то же время по данным проведенных исследований [47; 48; 118] увеличение количества мономера и крупности песка при одном и том же количестве и виде модификатора снижает интенсивность полимеризации клея. Однако для всех составов клея через 2 ч с момента смешения компонентов прочность достигает достаточно больших величин, а через 24 ч – не менее 90% проектной прочности.

Анализ проведенных экспериментальных исследований показал, что при постоянной температуре окружающей среды скорость полимеризации акрилового клея изменяется незначительно, несмотря на некоторые колебания ее в зависимости от состава. Прочность клея достигает оптимальных величин в течение суток.

Существенное изменение скорости полимеризации происходит при колебании температуры (рис. 3.15 и табл. 3.4).

Как видно из данных, представленных в таблице 3.4, с понижением температуры от 25 до 10 °C реакция полимеризации замедляется в 6 раз

(по проявлению экстремальной температуры – t_3), что вызвано более медленной реакцией образования активных центров, а также роста цепи.

Таблица 3.4 – Кинетика полимеризации клея в зависимости от температуры окружающей среды (песок крупностью до 0,16 мм; модификатор – 6 мас.ч. ZnO)

Состав клея, мас.ч.	$t_{a.c.},$ °C	Длительность полимеризации, мин				
		t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
100:100:150	25	24	35	49	165	215
100:100:150	20	30	70	80	185	280
100:100:150	15	65	142	153	245	350
100:100:150	10	110	301	310	346	460

При температуре 25 °C через 49 мин от момента смешения компонентов клея достигается экзотермический пик с температурой 131°C (рис. 3.15, кривая 1).

При температуре 20 °C тепловыделение замечено через 30 мин. В течение последующих 30 мин температура поднимается всего на 5 °C. Затем скорость реакции полимеризации возрастает до температурного пика (рис. 3.15, кривая 2).

При температуре 15 °C экзотермический эффект (15,3 °C) замечен через 65 мин. В течение последующих 58 мин температура повышается до 20 °C, а через 24 мин – до 40 °C. После этого за 6 мин она поднимается при максимуме экзотермического пика до 102 °C (рис. 3.15, кривая 3).

При температуре окружающей среды, равной 10°C, в начальный период полимеризация протекает крайне медленнее, составляя через 110 мин с момента приготовления компаунда 10,2 °C. До 11,2 °C она повышается через 210 мин, 12 °C – 230 мин, 15 °C – 285 мин. В течение последующих 15 мин температура повышается до 29°C, 10 мин – до экзотермического пика, равного 82 °C. Снижение до температуры окружающей среды происходит в течение 150 мин (рис. 3.15, кривая 4).

Согласно литературным данным [61; 94; 97; 107; 119] с повышением температуры увеличивается скорость процесса радикальной полимеризации за счет ускорения реакции образования активных центров, а также роста цепи, что подтверждается исследованиями. Следует заметить, что значительное увеличение длительности полимеризации наблюдается при температуре окружающей среды ниже 20 °C (рис. 3.15). Так, при температуре от 0 до 3 °C акриловый клей полимеризуется до момента появления экстремальной тем-

пературы в течение 809 мин. В то же время установлена возможность применения данного клея при указанной температуре без дополнительных мероприятий.

Исследования акустическим методом показали (рис. 3.15), что в начальный период скорость прохождения ультразвука при температуре 20, 15 и 10⁰С соответственно составляет 0,695; 1,16 и 1,45·10⁵ см/с, а в момент пика - 2,135; 2,273 и 2,824·10⁵ см/с. Очевидно, в начальный период полимеризации клея (до экзотермического пика) структурообразование протекает более интенсивно с понижением температуры среды. Стабилизация скорости ультразвука наступает при температуре 25, 20, 15 и 10 °С через 160, 220, 280 и 350 мин с момента приготовления компаунда и составляет соответственно 2,648; 2,792; 2,946 и 3,077·10⁵ см/с.

В целом исследования показывают, что интенсивное структурообразование происходит в период резкого роста температуры экзотермии – клей переходит в твердую фазу, набирая высокую прочность. При этом независимо от состава значительное повышение прочности при температуре 20-23 °С происходит в течение первых трех часов с момента приготовления клея и составляет в среднем около 85%, а через 9 ч – 90% проектной прочности. С понижением температуры среды реакция полимеризации замедляется. Тем не менее выявлена возможность полимеризации клея при температуре, близкой 0⁰С без дополнительных мероприятий.

Эксперименты по определению влияния модифицирующих добавок показали, что они не влияют на время отверждения акриловых клеев.

Таким образом, радикальное отверждение клеев имеет ряд преимуществ. Прежде всего – это возможность быстрого отверждения при комнатной температуре, что в ряде случаев может обеспечивать отсутствие в клеевом шве термических напряжений, часто возникающих в конструкциях при склеивании при высоких температурах; меньший расход энергии, а также возможность большей монолитности клеевого слоя.

РАЗДЕЛ 4

КОГЕЗИОННЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1 Когезионные свойства акриловой клеевой композиции

Под когезией общепринято понимать взаимодействие молекул внутри одной конденсированной фазы, то есть когезия клеевой композиции является внутрифазным явлением. Тогда как адгезия является результатом взаимодействия между молекулами двух различных (жидких или твердых) фаз различной природы. Силы сцепления между молекулами внутри конденсированной фазы называют силами когезии.

4.1.1 Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

По своей структуре полимерную акриловую композицию можно представить состоящую из нескольких фаз, одной непрерывной фазы (матрицы) и нескольких дисперсных фаз. При этом фазой называют совокупности частей, тождественных по составу, физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Так как формирование полимерной смеси является типичным процессом образования коллоидной гетерогенной системы, одна фаза которой обязательно должна быть раздроблена (наполнитель), а вторая непрерывна (связующее), то межфазные явления на границе раздела двух фаз имеют большое значение в процессе склеивания. Отнесение такой системы к дисперсным коллоидным основано на том, что в них реализуется коллоидная степень дисперсности одного из компонентов, в нашем случае наполнителя, который может рассматриваться как дисперсная фаза в среде другого компонента, связующего – дисперсной среды [84]. При этом в композиционных материалах принято называть дисперсионную среду (непрерывную фазу) матрицей или связующим, а дисперсионную фазу – наполнителем или диспергированным веществом [71; 114].

Существуют специфические отличия полимерных смесей как гетерогенных коллоидных систем от рассматриваемых классической коллоидной химией. Такой особенностью является образование переходного (межфазного) слоя между компонентами, в результате действия ряда термодинамических и кинетических факторов. Этот межфазный слой во многом определяет

физико-химические и механические свойства смесей. В связи с этим применение термодинамических расчетов при рассмотрении физической картины явлений, происходящих на границе раздела фаз, открывает широкие возможности для оценки когезии и адгезии акриловой клеевой композиции [75, 76].

Следствием проявления межмолекулярных сил является поверхностное натяжение. Величина поверхностного натяжения обусловлена притяжением материала в объеме к поверхностному слою, что приводит к снижению числа молекул в последнем и увеличению расстояния между ними (рис. 4.1).

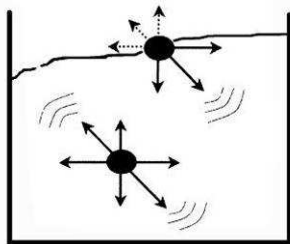


Рисунок 4.1 – Взаимодействия молекулы в объеме и на поверхности

Поверхностное натяжение определяется следующим образом. При деформации слоя объемом V , неоднородного в направлении оси Z и имеющего толщину δ , внутреннее давление в нем из условий симметрии характеризуется двумя величинами: тангенциальной P_m и нормальной P_N составляющими.

Поэтому работа при малой деформации упомянутого слоя выражается как

$$\delta W = P_N \delta V + \delta A \int_0 (P_N P_T) dZ, \quad (4.1)$$

где A – площадь слоя. Интеграл в уравнении (3.1) называется натяжением слоя

$$\gamma \int_0 (P_N P_T) dZ. \quad (4.2)$$

Из выражения (4.2) следует, что внутри существующих однородных фаз в соответствии с законом Паскаля подинтегральное выражение равно нулю. Отсюда при использовании выражения (4.2) ко всей неоднородной (переходной) области между фазами получим:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (P_N P_T) dZ. \quad (4.3)$$

Величина P_N в уравнении (4.1) при этом становится равной внутреннему давлению. Применение знаков бесконечности при указании пределов интегрирования свидетельствует лишь о том, что знание точных пределов интегрирования несущественно. Таким образом, получено общее независимое

от причин, вызывающих неоднородность переходной области, определение поверхностного натяжения.

Свободная поверхностная энергия (ПЭ) или поверхностное натяжение (ПН) – одна из основных энергетических характеристик адгезива. Если быть точнее, удельная поверхностная энергия – это избыток свободной энергии в поверхностном слое клея, отнесенный к единице ее поверхности и обусловленный различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах.

Также существует и другое определение свободной поверхностной энергии. В этом случае пользуются понятием о поверхностном натяжении как о силе, направленной в сторону уменьшения поверхности раздела и действующей в плоскости, касательной к этой поверхности.

В соответствии с этими определениями поверхностное натяжение имеет два выражения – энергетическое (работа/площадь) и силовое (сила/длина) и измеряется в эрг/см² или дин/см, а в международной системе единиц СИ соответственно Дж/м² и Н/м [12].

Также следует учитывать, что в процессе образования адгезионного соединения происходит полимеризация исходной жидкости, что сказывается на величине поверхностного натяжения. Очевидно, для оценки взаимодействий на границе раздела фаз в полимерной смеси, отвержденной на твердой поверхности, необходимо использовать понятия свободной поверхностной энергии. Отсюда, соответственно, ясна неправомерность перенесения данных по когезии и адгезии исходных жидкостей на адгезию и когезию отвержденных полимеров.

4.1.2 Метод Гиббса в рассмотрении поверхностных явлений

Существует два подхода к рассмотрению поверхностных явлений: метод Гиббса или избытков и метод слоя конечной толщины [72, 84]. По Гиббсу, для двухфазной системы вместо реального поверхностного слоя была введена гипотетическая разделяющая поверхность, расположенная перпендикулярно градиенту плотности. При этом свойства объемных фаз, в нашем случае между компонентами полимерной матрицы, а также в системе матрица – наполнитель вплоть до разделяющей поверхности остаются неизменными, а на разделяющей поверхности меняются скачкообразно. На рисунке 4.2 схематически изображена плотность «реальной» двухфазной системы, для удобства принимается, что плотность в переходном слое изменяется линейно с толщиной.

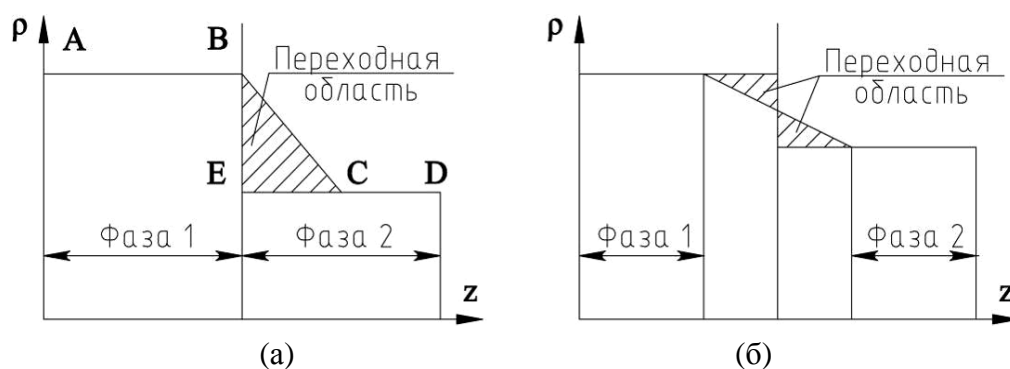


Рисунок 4.2 – Модель двухфазной системы по Гиббсу (а) и для эквимолекулярной разделяющей поверхности (б)

Согласно Гиббсу, плотность фаз 1 и 2 до разделяющей поверхности остается постоянной, а на разделяющей поверхности меняется скачком. На рисунке 4.2 изображена плотность для сечений перпендикулярно градиенту плотности. Площадь, заключенная между кривой $ABED$ и осью абсцисс, соответствует числу молекул каждой фазы. До точки B содержится n^2 молекул фазы 2, а до точки D – n^1 молекул фазы 1. Все количество молекул, соответствующее площади треугольника AEC , находится на разделяющей поверхности 2, которая не имеет толщины, то есть все количество n^γ как бы «вдавлено» в плоскость 2.

В таком случае любую величину [84], характеризующую двухфазную систему, например, число молекул n_i i -го компонента, можно представить в виде:

$$n_i = n_i^1 + n_i^2 + n_i^\gamma, \quad (4.4)$$

где величина с индексом γ называется поверхностным избытком (в алгебраическом смысле). Отметим, что положение разделяющей поверхности не определено, хотя ее обычно для удобства располагают внутри переходной области. В частности, ее можно выбрать так, чтобы поверхностный избыток был равен нулю (рис. 4.2, а). Эта особая разделяющая поверхность называется эквимолекулярной.

Однако строго теоретически влияние данной фазы должно распространяться на всю толщину соседней фазы, а введение Гиббсом разделяющей поверхности снимает вопрос о толщине переходного слоя. Поверхностные свойства можно описывать, основываясь на введении двух разделяющих поверхностей (рис. 4.2, б), находящихся в объеме существующих фаз. Такая схема ближе к реальной физической картине, хотя и не устраняет неопределенности в выборе толщины переходного слоя. Поэтому пользуются поняти-

ем об эффективной толщине, за пределами которой отклонение свойств от объемных значений несущественно. Это необходимо всегда иметь в виду при рассмотрении поверхностных и межфазных явлений.

Разделяющая поверхность не существует как физическая реальность, которой отвечает наличие между фазами переходного слоя определенных размеров. Однако экспериментальная оценка протяженности переходного слоя очень затруднена именно из-за дальнего действующего влияния соседней фазы. Поэтому поверхностный слой всегда является переходным от соседней фазы к другой и следовательно неоднородным.

На основании термодинамической модели Гиббса и представлений о разделяющей поверхности в двухфазной системе [120, 121] в последующих подразделах осуществлен расчет поверхностной энергии связующего и поверхностной энергии наполненной акриловой композиции для определения термодинамической работы когезии.

4.1.3 Определение поверхностной энергии связующего различного состава

В соответствии с принятой для исследования моделью Гиббса значение поверхностной энергии (ПЭ) полимерного связующего изменяется прямо пропорционально в зависимости от соотношения его составляющих: метилметакрилата, полиметилметакрилата. Где поверхностное натяжение метилметакрилата ($ПН_{mma}$) равняется $\gamma_{mma} = 24,2$ мДж/м², а поверхностная энергия полиметилметакрилата ($ПЭ_{pmma}$) соответствует $\gamma_{pmma} = 41,8$ мДж/м² [122-130].

Отношение $ПЭ_{pmma}$ и $ПН_{mma}$ в связующем можно представить в виде коэффициента ($кПЭ_c$), который равен 1,76 и определяется выражением (4.5):

$$кПЭ_c = \frac{(ПН_{mma} - ПЭ_{pmma})}{100}. \quad (4.5)$$

Так как в процессе отверждения в результате полимеризации связующего происходит изменение вязкости вплоть до полного изменения физического состояния клеевого материала из жидкости в твердое тело, было принято, что теоретически максимально возможное значение ПЭ будет соответствовать ПЭ полиметилметакрилата, а минимальное ПН метилметакрилата. На этом основании была предложено выражение (4.6) для определения поверхностной энергии связующего ($ПЭ_c$):

$$ПЭ_c = \frac{(ПЭ_{pmma} \pm ПН_{mma})}{кПЭ_c}. \quad (4.6)$$

Знак в формуле определяет количество полимера в составе связующего, если его количество превышает количество ММА, то ставится положительный знак, тем самым показывая, что ПЭ связующего стремится к $ПЭ_{\text{ПММА}}$, если минус, то соответственно приближается к $ПН_{\text{ММА}}$.

Учитывая принятые допущения, был осуществлен расчет поверхностной энергии связующего. Следует отметить, что данный расчет является грубым и не учитывает молекулярного взаимодействия между компонентами связующего (табл. 4.1). Результаты представлены на рисунке 4.3.

Таблица 4.1 – Состав акрилового связующего

Номер состава	Количество полимера, мас. ч.	Количество отвердителя, мас. ч.
1	30	70
2	40	60
3	50	50
4	60	40
5	70	30

Увеличение поверхностной энергии благоприятно влияет на когезионные свойства, увеличивая прочность на сжатие. Также следует учитывать реологические и технологические свойства предложенных составов.

Минимальное содержание ПММА ведет к увеличению времени ожидания реакции полимеризации, а его максимальное (состав № 5) увеличивает его вязкость и уменьшает время ожидания, что технологически нецелесообразно, учитывая весь процесс использования связующего в клеевом материале.

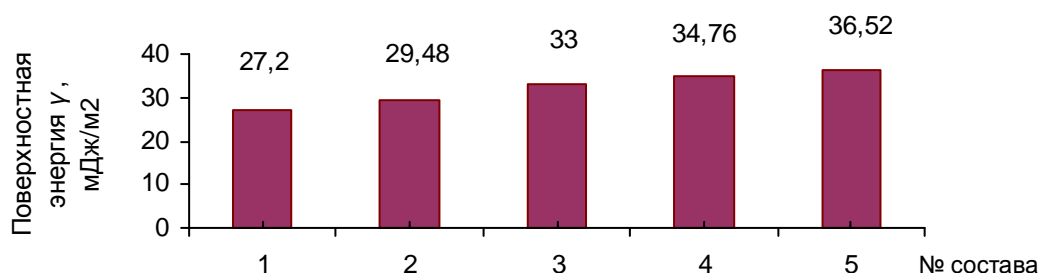


Рисунок 4.3 – Изменение поверхностной энергии в составах компаунда

Следует отметить, что данный расчет является грубым и не учитывает молекулярного взаимодействия между компонентами связующего. Поэтому он показывает лишь качественную динамику изменения параметров поверхностной энергии. На основании проведенных расчетов для дальнейших исследований приняты составы полимерного связующего № 2, 3, 4 (см. табл. 4.1)

4.1.4 Поверхностные свойства дисперсного наполнителя

Акриловая полимерная композиция представляет собой активную композицию, а не просто механическую смесь. Обладая большой свободной поверхностью, наполнитель вступает в контакт с функциональными группами полимера. При этом проявляются силы адгезии, обеспечивающие прочное соединение зерен наполнителя с полимером.

Наиболее эффективно наполненные композиции показывают себя для склеивания пористых, шероховатых материалов, таких, как бетон для заполнения неровностей поверхности и т. п., так как имеют хорошие показатели растекания клея по поверхности, то есть его тиксотропности. При этом тиксотропностью принято называть свойство клея изменять вязкость при перемешивании и переходить в желатиноподобное состояние после нанесения на поверхность.

При составлении композиций необходимо учитывать некоторый optimum содержания наполнителя, устанавливаемый обычно опытным путем. Критериями необходимого количества наполнителя, как правило, служат вязкость наполненного клея и прочность полученного соединения [90].

Кварцевый песок как наполнитель акриловой композиции хорошо себя зарекомендовал, его доступность является важным параметром для выбора. Песок состоит из зёрен осадочных горных пород, и достаточно часто в его составе содержится не менее 97% кремнезема, природной двуокиси кремния. Двуокись или диоксид кремния является наиболее устойчивым и характерным соединением кремния с кислородом. Свободная двуокись кремния (кремнезем) в природных условиях встречается в виде минерала кварца. Минералогический состав песка предполагает содержание до 2% глинистых частиц, 0,5...2% окислов щелочноземельных и щелочных металлов, 0,75...1 % окислов железа.

Основу кристаллической структуры кремнезема составляет трёхмерный каркас кварца, построенный из соединяющихся через общие кислороды тетраэдров (рис. 4.4, а), расположенных винтообразно по отношению к главной оси кристалла.

Поверхностные свойства неорганических и органических дисперсных материалов являются следствием действия активных центров на их поверхности. Молекулы полимера адсорбируются на поверхности частиц кварцевого наполнителя, образуя оболочки с упорядоченной структурой макромолекул. Прочность этих оболочек и связь их с наполнителем выше прочности

самого полимера (в блоке).

Ориентирующее влияние активных центров распространяется до 200 нм от поверхности твердых тел обуславливая довольно большой радиус действия, убывая по мере увеличения расстояния от поверхности по различным законам. Дальнодействие активных центров оказывает существенное воздействие в процессах полимеризации и формирования структуры акриловой полимерной композиции.

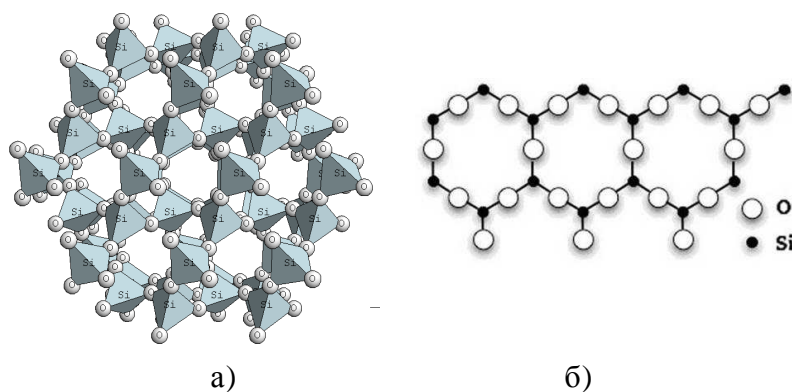
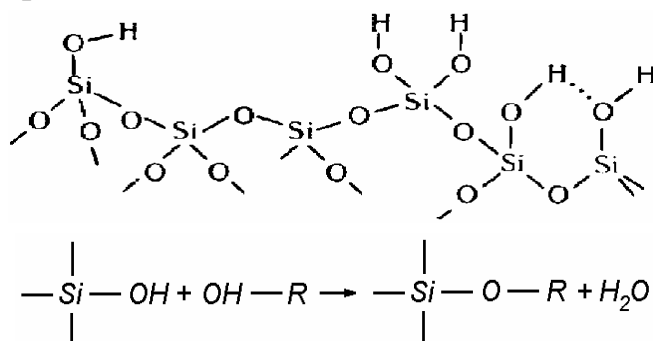


Рисунок 4.4 – Кристаллическая структура кремнезема:
а) в объеме; б) в блоке

В ингредиентах клеевой композиции такие активные центры представлены гидроксильными группами OH, содержащимися в поверхности кварцевого наполнителя. Так, в соответствии с указанным выше, при образовании в природе кварцевого песка на его поверхности вначале возникают разорванные Si-O связи со свободными валентностями. Эти связи представлены в виде отрицательных ионов определенной валентности. Тем не менее, как ионы они не могут быть задействованы, поскольку сразу после образования зерен песка при дроблении горных пород в природе возникающие активные центры на свежерасколотой поверхности адсорбируют из воздуха пары и газы. При этом образуется слой с гидроксильными группами OH, имеющими химическую связь с атомами поверхности.

Эти группы оказывают существенное влияние на процессы полимеризации и формирование структуры в полимерном композиционном материале. Это влияние обеспечивается за счет диполь – дипольного взаимодействия гидроксильной группы с полярными функциональными группами мономеров и полимеров. Кроме этого, также следует выделить химическое взаимодействие, при котором гидроксильная группа становится центром полимеризации, от которого начинается поликонденсация гидроксилсодержащих полимеров.

Межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей обусловлено силами Ван-дер-Ваальса, которые характеризуют энергию когезии и представляют собой силы вторичных или побочных валентностей (энергия 2,1-41,9 кДж/моль, расстояние 3-10Å).



Полимерный компаунд, находясь в прослойках между зернами наполнителя, принимает роль связующего. Наполнитель и связующее по поверхности раздела вступают во взаимодействие между собой, в результате чего свойства поверхности частиц наполнителя и свойства связующего у его поверхности могут изменяться. В зависимости от свойств связующего и наполнителя, а также активности поверхности наполнителя характер взаимодействия наполнителя и связующего может быть весьма разнообразным. Кроме того, в соответствии с действием активных центров на твердой поверхности минерального наполнителя формируется композиционный материал объединяющий свойства наполнителя и полимерного связующего. Причем, по мере

увеличения содержания наполнителя или уменьшения размера его частиц непрерывно усиливается роль поверхностных явлений на границе раздела фаз, так как все большая часть вещества переходит в состояние межфазного поверхностного слоя с особыми свойствами [131].

4.1.5 Определение поверхностной энергии акриловых клеев различного состава

Практический опыт показывает, что самостоятельное применение полимерного связующего акриловой композиции затруднено в связи с тем, что компаунд отличается рядом недостатков, к которым можно отнести его относительно невысокие прочностные характеристики. Введение наполнителя позволяет значительно увеличить прочность клея и снизить стоимость материала [40-53]. Кроме того, это облегчает использование композиции при склеивании бетонных поверхностей [58], которые обладают достаточной пористостью, шероховатостью, а также для заполнения неровностей поверхности. Также наличие дисперсного наполнителя повышает его тиксотропность.

Основные термодинамические отличия молекулы, расположенной в объеме фазы, от молекулы, находящейся на поверхности, обусловлены несимметричностью силового поля последней. Это различие количественно выражают в энергетических терминах, поэтому важнейшей термодинамической характеристикой поверхности является ее энергия.

Определение поверхностной энергии клеевой композиции имеет ключевое значение в рассмотрении системы адгезив-субстрат, кроме того, термодинамические соотношения справедливы для любого агрегатного состояния, значит можно рассчитать поверхностную энергию акриловой композиции. Для определения $\Pi Э$ (γ) наполненной акриловой композиции были приняты следующие клеевые составы:

1. ПММА – 40 мас. ч, ММА – 60 мас. ч., наполнитель – 100 мас ч.;
2. ПММА – 50 мас. ч., ММА – 50 мас. ч., наполнитель – 100 мас ч.;
3. ПММА – 60 мас. ч., ММА – 40 мас. ч., наполнитель – 100 мас ч.

В соответствии с указанным выше методом Гиббса можно ввести теоретическое предположение, что значение $\Pi Э$ наполненной композиции изменяется в соответствии с колебаниями его составляющих: наполнителя – кварца и полимерного связующего, а так как свойства изменяются линейно, то представляется возможным осуществить грубый расчет $\Pi Э$ для каждого из составов без учета молекулярного взаимодействия между составляющими

акриловой клеевой композиции. По результатам вычислений получены данные, которые представлены в виде гистограммы на рисунке 4.6.

Так же принято допущение, что $ПЭ$ кварца равна $ПЭ_n$ наполнителя, то $ПЭ_k$ всей клеевой композиции будет определяться по выражению (4.7)

$$ПЭ_k = ПЭ_n \pm ПЭ_c, \quad (4.7)$$

где $ПЭ_k$ – поверхностная энергия клея;

$ПЭ_n$ – поверхностная энергия наполнителя;

$ПЭ_c$ – поверхностная энергия связующего.

Если подставить в данную зависимость выражение (5.6), то она будет характеризовать изменение $ПЭ$ акрилового клея от соотношения ММА и ПММА в составе связующего

$$ПЭ_k = ПЭ_n + \frac{ПЭ_{пмма} \pm ПН_{мма}}{кПЭ_c}. \quad (4.8)$$

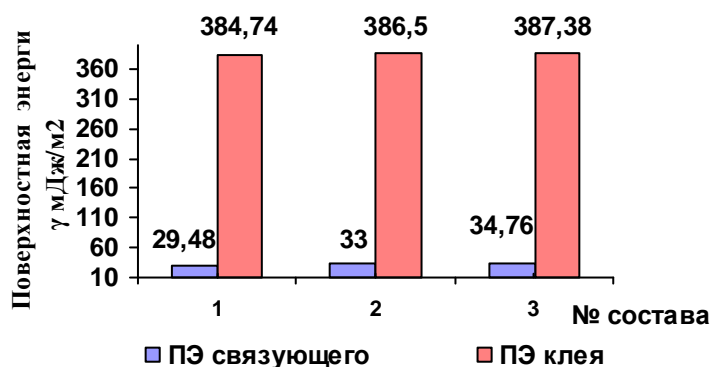


Рисунок 4.6 – Значения поверхностной энергии полимерного связующего и акрилового клея

На рисунке 4.6 показано сравнение $ПЭ$ связующего до введения наполнителя и $ПЭ$ клея. Видно, что после введения наполнителя наблюдается рост поверхностной энергии в акриловом клее, что теоретически подтверждает возможное увеличение прочностных свойств акрилового клея после введения в него наполнителя в 13 раз в сравнении с прочностью связующего.

4.1.6 Определение работы когезии связующего и клея

Количественной характеристикой когезионных сил является работа когезии. Удельную обратимую работу когезии W_k для раздела фаз жидкость-жидкость, образованной двумя слоями одной и той же жидкости (т.е. для клея) можно найти по формуле:

$$W_k = 2\sigma_{жс}, \quad (4.9)$$

где W_k – работа когезии;

$\sigma_{жс}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом.

Схема к определению работы когезии (рис. 4.7): в виде принципиальной схемы *а* показывает взаимосвязь поверхностного натяжения и работы когезии, и схемы расчета *б*.

При известной поверхностной энергии композиции стало возможным осуществить расчет W_k наполненного клея по приведенной выше формуле.

Как видно из выполненных расчетов (рис. 4.8), работа когезии в наполненном акриловом клее составляет: 769,48 мДж/м² для первого состава, 773 и 774,76 мДж/м² для второго и третьего, что в 20 раз превышает работы когезии связующего.

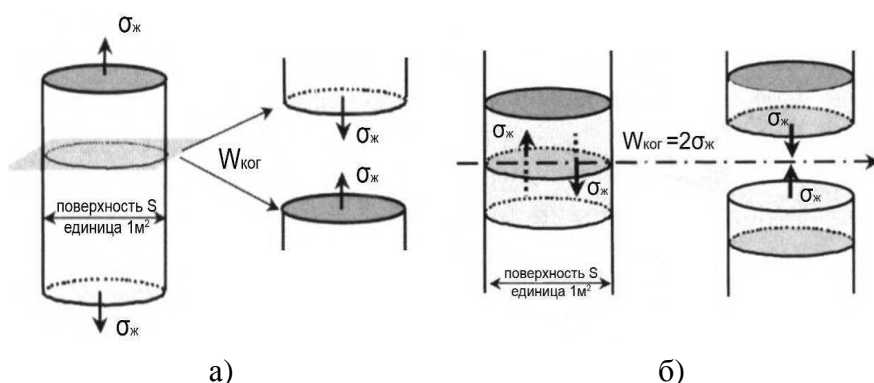


Рисунок 4.7 – Схема к определению работы когезии:
а) принципиальная; б) расчета

При проведении расчета не учитывается крупность наполнителя, поэтому по полученным показателям следует судить лишь о динамике когезии при введении наполнителя. Следовательно, данная динамика показывает, что при увеличении введенного объема наполнителя когезия акрилового клея будет возрастать, тем самым, указывая на возрастание когезионной прочности всего клеевого материала. В данном случае свойства наполненной композиции будут определяться, по-видимому, соотношением содержаний компонентов в граничных слоях и в объеме полимерного связующего.

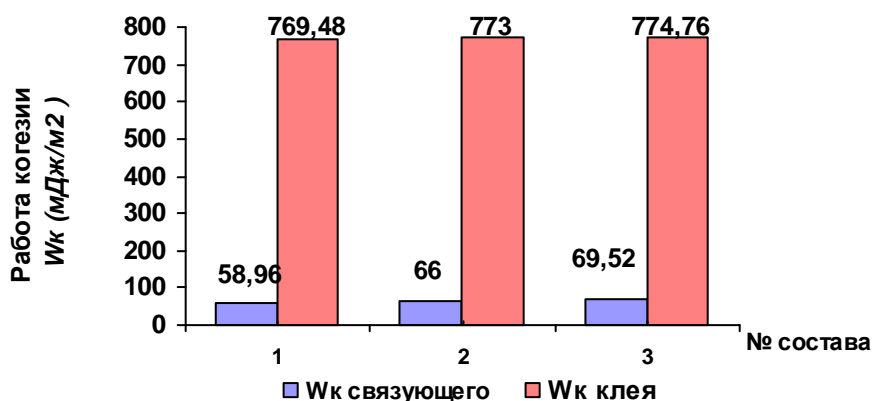


Рисунок 4.8 – Работа когезии связующего и акрилового клея

4.2 Структура клеевого материала

Свойства полимер – минеральной композиции, изменение их во времени в результате воздействия внешней среды или введения в композицию других компонентов принято рассматривать с позиции изменения свойств гомополимера, на основе которого создана клеевая композиция [22].

4.2.1 Модель наполненной клеевой композиции

Если наполненную полимер – минеральную композицию упрощенно представить состоящей из двух компонентов – наполнителя и связующего, то изменение их свойств будет следствием не только изменения свойств каждого компонента, но и изменением свойств адгезионных (граничных) слоев у поверхности наполнителя.

Представляя первую модель наполненной композиции, Э.И. Барг [22] исходил также из того, что свойства наполненной композиции есть следствие изменения свойств в системе только полимерного компонента. Такой подход к оценке свойств композиции недостаточно строг, так как данный материал, как правило, гетерогенный по своему составу с изменением свойств одного, даже основного, компонента нельзя объяснить изменение свойств многокомпонентного материала.

Не рассматривая детально происходящих явлений, можно считать, что в наполненной композиции как в двухфазной системе по поверхности раздела фаз создается межфазный слой, свойства которого отличны от объемных свойств наполнителя и связующего. Таким образом, в самом простом случае наполненная композиция будет состоять из трех элементов: наполнителя с известными объемными свойствами; межфазного слоя, свойства которого, как правило, не известны; и связующего, объемные свойства которого можно принять такими, какие имеет связующий полимер в моноблоке. Допущение о неизменности свойства связующего в объеме несправедливо, так как показатели свойств композиции изменяются при изменении размеров монолита образца и условий его изготовления. Тем более следует полагать, что в сравнительно малой толщине между поверхностями частиц наполнителя, показатели свойств всей композиции будут отличаться от показателей в образце. Однако это допущение совершенно необходимо для выявления свойств межфазного слоя, а также влияния свойств отдельных элементов на свойства наполненной пластмассы. Иначе система становится неопределимой.

Реальная наполненная акриловая композиция значительно сложнее по составу, чем рассматриваемая схема, но она с достаточной степенью приближения всегда может быть сведена к модели, представленной на рисунке 4.9. В отличие от реальной наполненной композиции будем называть ее моделью наполненной системы.

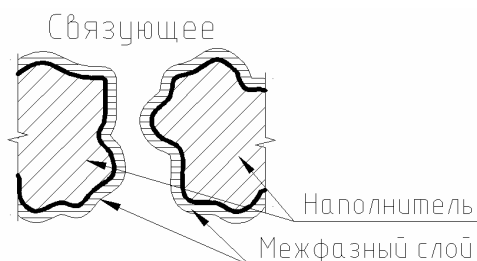


Рисунок 4.9 – Модель наполненной системы клеевой композиции [114]

Полимерное связующее в наполненной композиции может быть само по себе многокомпонентным, но поскольку его свойства могут быть определены при отсутствии применяемого наполнителя, оно может быть представлено в модели наполненной системы как отдельный гомогенный элемент.

Реальная полимерная композиция имеет разнородный (по природе вещества, размеру и форме) наполнитель. Каждая отдельная частица такого наполнителя, которая принимается в модели, также может считаться однородной по своему составу.

4.2.2 Объемные характеристики гранулометрического состава наполнителя

Научное обоснование технологических параметров клеевого материала зависит от агрегатного состояния, размеров, параметров структуры дисперсных наполнителей, фазовой структуры материала и технологических свойств полимерного связующего.

Форма зерен наполнителя особенно заметно влияет на такие свойства, как подвижность, реологические свойства, расслаиваемость, воздухововлечение, когезионная прочность, усадочные деформации, прочность сцепления с основаниями, водонепроницаемость, устойчивость к агрессивным воздействиям и др. Но форма частиц наполнителя может сильно различаться и поэтому не может быть охарактеризована. Поэтому только размер частиц и пло-

щадь их поверхности могут служить основой для оценки их влияния на свойства системы наполнитель – полимерное связующее.

Зерна наполнителя обволакиваются полимерным связующим, что соответственно влечет за собой изменения в расходе последнего, так как оно непосредственно связано с удельной площадью поверхности наполнителя.

Удельной поверхностью (точнее удельной площадью поверхности) называют площадь поверхности заполнителя, отнесенную к его массе (см²/г):

$$S = \sum S_i / \sum m_i, \quad (4.10)$$

где $\sum S_i$ – сумма площадей поверхности зерен пробы заполнителя, см²;

$\sum m_i$ – суммарная масса зерен, т.е. масса пробы заполнителя, г. То есть это мера площади поверхности 1 г наполнителя, и она определяет протяженность границы раздела фаз наполнитель-полимер в материале при условии полной смачиваемости частиц наполнителя полимером.

Обычно удельная поверхность выражается в см²/г или м²/г. В нашем случае удобнее выражать ее в см²/см³ или м²/м³, то есть как отношение поверхности зерен к объему, занимаемому заполнителем в засыпке. Удельная поверхность зависит от формы зерен и их крупности. Для исследования влияния крупности зерна кварцевого песка на когезионные свойства акриловой клеевой композиции приняты фракции крупностью 0,14; 0,315; 0,63 мм.

Зависимость от формы зерен наполнителя можно проследить на примере сопоставления зерен в форме шара и куба. Как указано выше, кварцевый песок имеет приближенную к кубической форме зерен, поэтому для принципиального рассмотрения клеевой системы принята упрощенная схема заполнения с шарообразной формой наполнителя, а для расчета удельной поверхности будет использоваться кубическая, которая наиболее сопоставима с реальной.

Рассмотрим шар и куб одинакового объема, таким образом, чтобы шар находился внутри куба [132], из равенства объемов $\pi d^3 / 6 = a^3$ (где d – диаметр шара; a – ребро куба) вытекает, что ребро куба будет равняться, $a = 0,806d$. Соответственно площадь поверхности куба $A_i = 6a^2 = 6(0,806d)^2 = 3,9d^2$, а поверхность шара равна $3,14d^2$, то есть площадь поверхности зерен в форме куба больше на 24% (рис. 5.10), поэтому можно утверждать, что чем больше угловаты зерна наполнителя, тем больше их удельная поверхность.

Для непористых частиц кварцевого наполнителя удельную поверхность наполнителя можно вычислить по выражению:

$$S = \frac{K}{\rho_{уст}} \cdot \sum \frac{dw}{d}, \quad (4.11)$$

где $\rho_{уст.} = 2,5 \text{ г/см}^3$ для кварцевого песка;

d – диаметр фракции песка равен 0,14 мм; 0,315 мм; 0,63 мм;

K – коэффициент, учитывающий форму частиц, для частиц призматической формы равен 12;

dw – массовая доля данной фракции песка наполнителя.

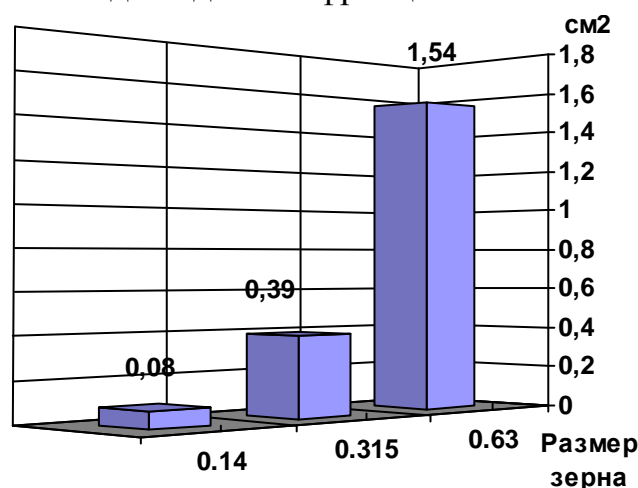


Рисунок 4.10 – Площадь поверхности кварцевого песка с кубической формой зерна

По результатам проведенных расчетов удельной поверхности кварцевого наполнителя с размером зерна 0,14 мм; 0,315 мм; 0,63 мм (рис. 4.11) можно утверждать, чем меньше размер зерна, тем удельная поверхность больше, при этом наблюдается линейная зависимость.

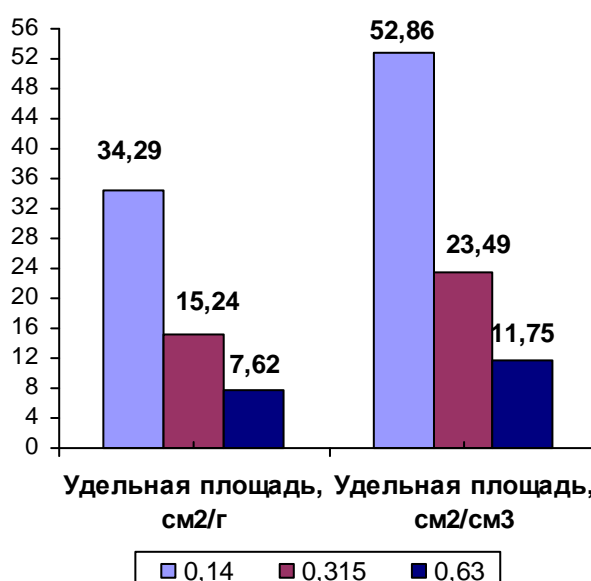


Рисунок 4.11 – Удельная площадь поверхности кварцевого песка в массе и в объеме

На практике компоненты акриловой клеевой композиции измеряются в массовых частях, (граммах) – поэтому оптимальные соотношения связующего и наполнителя были установлены в массовых частях, что ставит в тупик попытку расчета объемных характеристик компонентов наполненной композиции в связи с несоответствием расчетным измерениям объема компонентов (см³). Следовательно, учитывая коэффициент $k_{mo} = 0,65$ все же возможно пересчитать проверенные практическим путем массовые пропорции связующего и наполнителя при объемных измерениях для различной крупности наполнителя. Данные, полученные в результате перерасчета указаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Соотношения массовых и объемных частей связующего и наполнителя

Размер зерна наполнителя, мм	0,14	0,315	0,63
Массовая часть связующее, г	200	200	200
Массовая часть наполнитель, г	150	300	400
Объемная часть связующее, см ³	130	130	130
Объемная часть наполнитель, см ³	97,5	195	260
Массовая ($\omega_{св}$) и объемная ($\phi_{св}$) доля связующего	0,57	0,36	0,27
Массовая (ω_n) и объемная (ϕ_n) доля наполнителя	0,43	0,64	0,73

Полученные результаты указывают на то, что в одинаковых объёме и в массе содержится разное количество материала. Так как при установке технологического оборудования на анкерных болтах и проведении работ по соединению старого бетона с новым измерением составляющих акрилового клея в большей степени проходит путем объемного замера – объемных частях, а экспериментальные данные проводятся на массовых частях. Поэтому важно было установить соотношение массовой части с объемной.

В 130 см³ связующего его содержится 200 г, 150 г наполнителя крупностью 0,14 занимает 97,5 см³, 300 г наполнителя крупностью 0,315 занимает 195 см³ и 400 г наполнителя крупностью 0,63 занимает 260 см³.

Полученные данные позволяют уточнить выражение (4.8) с учетом влияния крупности наполнителя на работу когезии акрилового клея:

$$ПЭ_k = (ПЭ_n + \frac{ПЭ_{нмма} \pm ПН_{мма}}{кПЭ_c}) \cdot \frac{\phi_n}{\phi_c}, \quad (4.11)$$

где $ПЭ_n$ – поверхностная энергия наполнителя (кварца);

$ПЭ_{нмма}$ – поверхностная энергия полиметилметакрилата;

$ПЭ_{mma}$ – поверхностное натяжение метилметакрилата;

$кПЭ$ – отношение $ПЭ_{nmma}$ и $ПН_{mma}$ в связующем;

φ_n – объемная доля наполнителя;

φ_c – объемная доля связующего.

Результаты расчетов поверхностной энергии и работы когезии приведены в таблице 4.3. Так как доля наполнителя с увеличением крупности уменьшается с 52,01% для песка 0,14 мм до 45,47%, то соответственно $ПЭ_k$ также снижается. Это приводит к той же тенденции для работы когезии и соответственно теоретически снижению прочности акрилового клея на разрыв в 1,3 раза.

Таблица 4.3 – Поверхностная энергия и работа когезии акрилового клея в зависимости от крупности наполнителя и связующего

Состав связующего	Поверхностная энергия ($ПЭ_k$)			Работа когезии (W_k)		
	Крупность наполнителя			Крупность наполнителя		
	0,14	0,315	0,63	0,14	0,315	0,63
№2	415,52	396,28	319,33	831,04	792,56	638,66
№3	417,42	398,95	320,8	834,84	796,84	641,6
№4	418,37	399	331,17	836,74	798	662

Теоретически максимально достижимой работой когезии является когезия кварца. Когезия акрилового клея характеризуется совокупностью показателей его составляющих. Так как для связующего она меньше чем у наполнителя, то чтобы привести к увеличению когезии акрилового клея, необходимо минимизировать количество связующего.

4.2.3 Расстояние между частицами наполнителя

В качестве параметров дисперсной структуры наполненной акриловой композиции, как указано выше, можно использовать форму, размер частиц, удельную поверхность, распределение частиц по размерам, пористость, соотношение массовых долей компонентов (φ_c – объемная доля связующего и φ_n – объемная доля наполнителя) и максимальную объемную долю наполнителя (φ_m) дисперсных частиц [115; 133; 134].

Значение максимальной доли наполнителя – φ_m можно рассчитать для частиц правильной формы или определить экспериментально для любых частиц размером более 40 мкм [23]:

$$\varphi_m = \rho_{нас} / \rho_{уст}. \quad (4.13)$$

При насыпной плотности наполнителя $\rho_{нас} = 1470 \text{ кг/м}^3$ и истинной плотности $\rho_{ист} = 2,5 \text{ г/см}^3$ для используемого в клеевой композиции кварцевого песка крупностью 0,14 мм (φ_{m1}) будет составлять 0,57 объемных долей, что в соответствии с оптимумом $\varphi_{св} - \varphi_n$ (0,57-0,43) дает возможность определить по отношению доли φ_{m1} к объемной доле наполнителя фракции 0,16 мм, то есть:

$$\varphi_{m1} / \varphi_{n1} = 0,57 / 0,43 = 1,367.$$

Этот коэффициент позволяет теоретически проследить изменение максимальной объемной доли наполнителя при изменении крупности зерна:

$$\text{для } 0,14 \text{ мм} - \varphi_{m1} = 1,367 \cdot \varphi_{n1} = 1,367 \cdot 0,43 = 0,58;$$

$$\text{для } 0,315 \text{ мм} - \varphi_{m2} = 1,367 \cdot \varphi_{n2} = 1,367 \cdot 0,64 = 0,82;$$

$$\text{для } 0,63 \text{ мм} - \varphi_{m3} = 1,367 \cdot \varphi_{n3} = 1,367 \cdot 0,73 = 0,95.$$

Из анализа строения повторяющегося элемента дисперсной структуры с кубической упаковкой частиц (рис. 4.12) следует, что при $\varphi_n = \varphi_m$ частицы контактируют друг с другом и содержание полимера, необходимое для получения наполненного материала, равно

$$\varphi_c = (1 - \varphi_m). \quad (4.14)$$

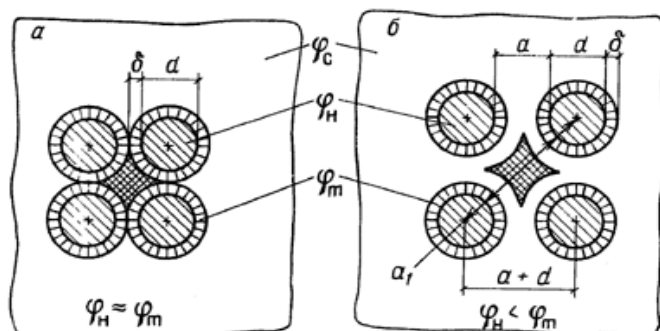


Рисунок 4.12 – Повторяющийся элемент дисперсной структуры клеевого композиционного материала с кубической упаковкой частиц [115]

При $\varphi_m > \varphi_n$ дисперсные частицы находятся на некотором среднестатистическом расстоянии друг от друга (a), которое зависит от диаметра, плотности упаковки и содержания дисперсной фазы. В этом случае учитываются исходные параметры как наполнителя (размер, форма и плотность упаковки), так и самой клеевой композиции (соотношение компонентов). Количество полимера определяется по выражению:

$$\varphi_c = (1 - \varphi_m) + (\varphi_m - \varphi_n), \quad (4.15)$$

то есть «раздвижка» частиц наполнителя на расстояние a достигается за счет объемной доли полимера, равной $\varphi_m - \varphi_n$. Среднестатистическое расстояние между дисперсными частицами является обобщенным параметром структуры, учитывающей практически все переменные, которое можно рассчитать

по выражению [100]

$$a = d (\sqrt[3]{\varphi_m / \varphi_n} - 1); \quad (4.16)$$

где d – диаметр частицы наполнителя;

φ_n – объемная доля наполнителя в композиционном материале.

Подставляя в выражение (4.16) данные объемных долей наполнителя различной крупности, которые указаны в таблице 4.2, были определены значения расстояния между частицами наполнителя, что и составляет раздвижку частиц дисперсной фазы в наполненной клеевой системе (рис. 4.13). Динамика данных демонстрирует возрастание расстояния между частицами наполнителя при уменьшении его объемной доли в акриловой композиции.

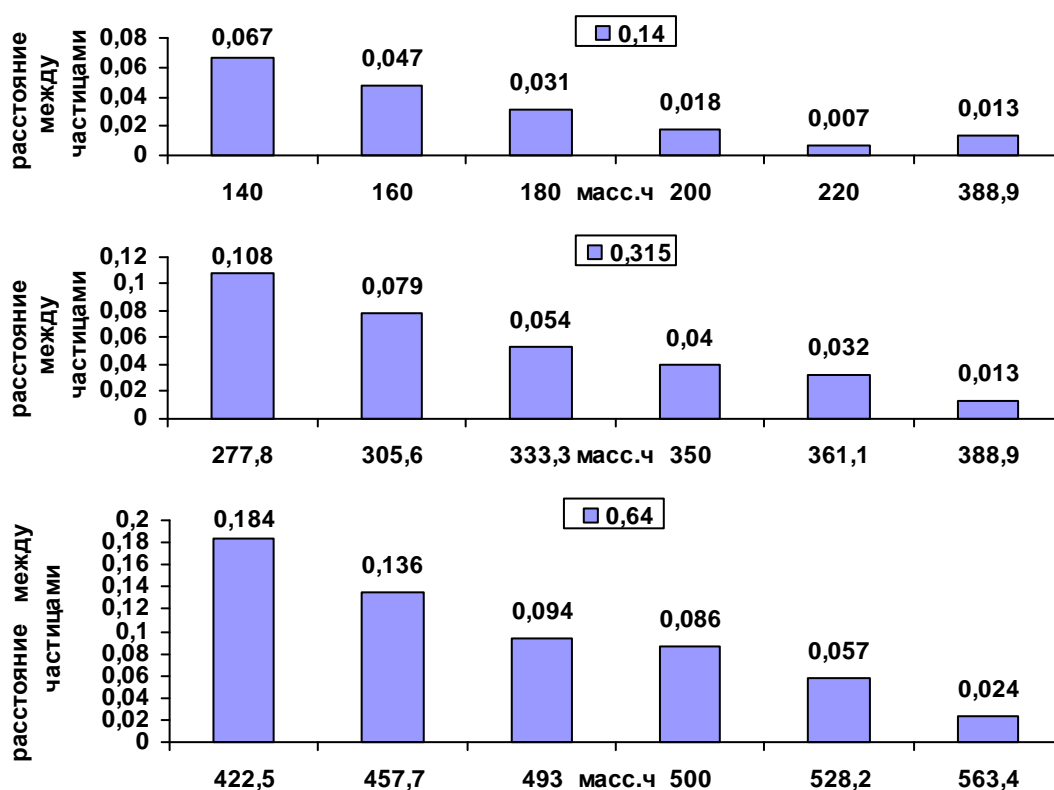


Рисунок 4.13 – Расстояние между частицами (мкм) в зависимости от размера зерна и объема наполнителя в системе

При перерасчете в масс. ч., то есть с увеличением объемной доли наполнителя и уменьшением размера его частиц значение параметра a уменьшается (рис. 4.14) и, следовательно, снижается деформируемость и текучесть клеевого материала, возрастает модуль упругости. При сравнении характеристик наполненной полимерной композиции с $\varphi_n = const$ видно, что обобщенный параметр a существенно различен для систем с разным размером частиц. Аналогично изменяется a при использовании наполнителей с одинаковым d , но с разной плотностью упаковки, характеризуемой величиной φ_n . Характе-

ристики наполненной акриловой композиции с различным содержанием наполнителя при $\varphi_n = const$ несопоставимы, наиболее корректно проводить сравнение свойств при $a = const$, так как в этом случае величина a учитывает изменение переменных параметров d , φ_m и φ_n . Следовательно, параметр a является характеристикой геометрического описания дисперсной структуры акриловой композиции.

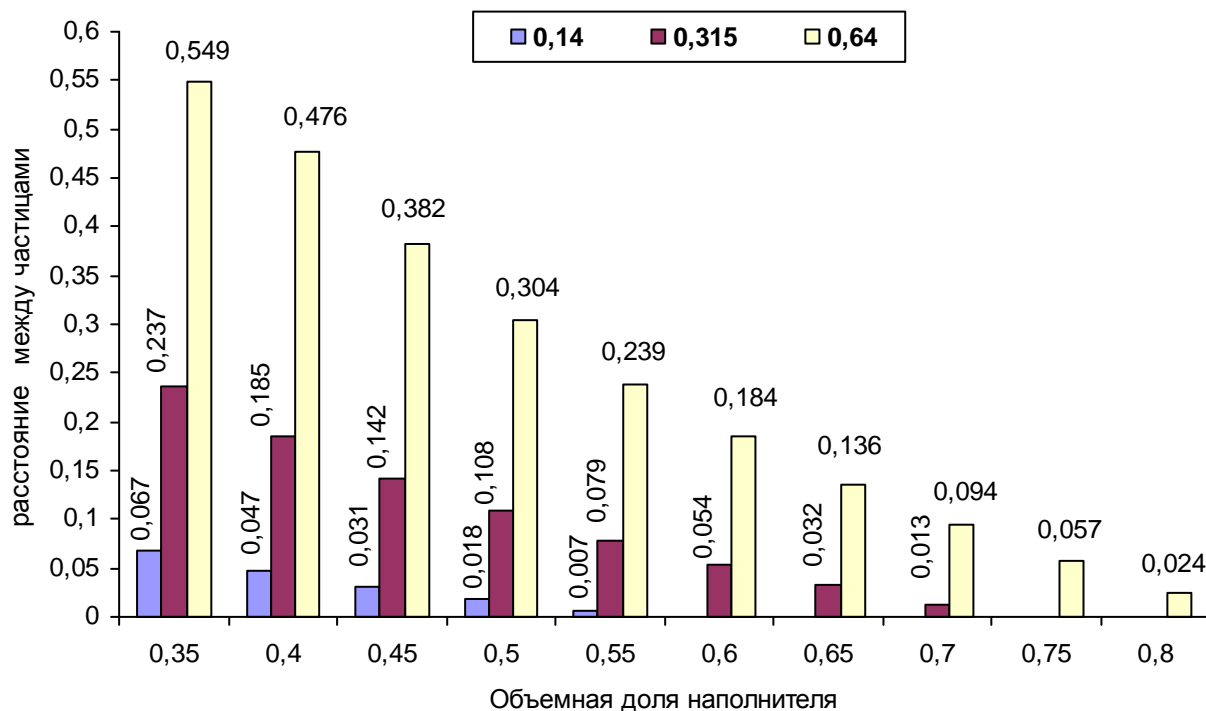


Рисунок 4.14 – Расстояние между частицами наполнителя (мкм) в зависимости от размера зерна и доли наполнителя в системе

Как видно из диаграмм на рисунках 4.13 и 4.14, расстояние между частицами наполнителя сохраняется в пределах 0,018 до 0,094 мкм при сохранении найденных эмпирических соотношений наполнителя и связующего для разного размера наполнителя, обеспечивая, с одной стороны, оптимальные реологические параметры наполненной клеевой системы. С другой стороны, поскольку наполнитель оказывает существенное влияние на структурообразования, то прохождение релаксационных процессов в наполненном полимере затруднительно. Так в процессе получения клеевого соединения (шва) из монономер-полимерной системы происходит переход из вязкотекучего в стеклообразное состояние. В результате образование клеевой системы сопровождается изменением конформации цепей за счет возникновения адсорбционных связей макромолекул с поверхностью наполнителя. При этом вследствие затруднения протекания релаксационных процессов по мере повышения

концентрации или понижения температуры возникают остаточные напряжения, что крайне нежелательно при получении клеевых стыков строительных конструкций [135].

4.2.4 Адгезионные взаимодействия на границе раздела фаз полимерной матрицы-наполнителя

Взаимодействия на границе раздела фаз полимерная матрица – наполнитель являются основополагающими в исследовании когезионной прочности композиционных материалов, в число которых входит и акриловый клей.

При соединении дисперсных наполнителей любой природы со связующим происходит процесс адгезии путем первоначального смачивания поверхности и дальнейшей адсорбции. Поэтому процессы, происходящие на поверхности раздела фаз полимер – частица наполнителя, оказывают влияние на пористость конечного материала, а также на весь комплекс его физико-механических характеристик. Однако измерить (то есть оценить количественно) краевые углы смачивания, термодинамическую работу адгезии и адгезионную прочность в системах полимерная матрица – частица наполнителя на сегодня не представляется возможным из-за отсутствия соответствующих методов измерения. В таких системах о процессах, происходящих на границе раздела, судят косвенно – по изменению физико-механических характеристик получаемых материалов.

Наиболее объективные заключения могут быть сделаны при обработке частиц наполнителя, так как в этом случае все определяется изменением взаимодействий на границе раздела (свойства матрицы в объеме практически не меняются). В других случаях (например, при изменении температурно-временных условий получения и испытания) меняются не только поверхностные, но и объемные свойства матрицы, и, соответственно, убедительных выводов о роли адгезии, как правило, сделать нельзя. Так как адгезионные процессы являются частью когезионной прочности клеевого материала, то именно адгезионная прочность (ее также называют межфазной прочностью, прочностью границы раздела, прочностью сцепления) уже в течение нескольких десятков лет служит предметом постоянного изучения [32; 93; 112; 113; 133].

Адгезионная прочность служит количественной мерой адгезии, то есть количественной мерой сил сцепления адгезива, которым является полимерная матрица, и дисперсного наполнителя как субстрата. Если краевой угол

смачивания характеризует процесс образования адгезионного соединения, то адгезионная прочность – процесс его разрушения.

В композитах прочность сцепления компонентов определяет эффективность передачи напряжений через границу раздела. Именно поэтому границу раздела часто рассматривают как третий компонент композита в дополнение к наполнителю и связующему. Если отсутствует адгезия, то не существует и полимерный композит, а прочность материала равняется прочности несвязанных частиц наполнителя.

При достаточно высокой адгезии «слабым звеном» в материале, местом, откуда начинается разрушение, окажется либо матрица, либо наполнитель. Свойства такого композита от прочности на границе раздела могут и не зависеть.

Зная границы области «идеальной» адгезии можно дать ответ на вопрос о том, до каких пределов следует стремиться улучшать адгезию, но для этого необходимо практическое измерение межфазной прочности между акриловым компаундом и наполнителем, а это является трудностью. Таким образом, прочность композита может быть монотонно растущей функцией адгезионной прочности, но только в ограниченном интервале значений. Рост адгезии может приводить к снижению прочности клеевого материала в зависимости от размера частиц наполнителя и объемной доли наполнителя.

4.3 Когезионная прочность и физико-механические свойства акрилового клея

Когезионную прочность акрилового клея устанавливали испытанием образцов кратковременной статической нагрузкой при растяжении, изгибе, сжатии и сдвиге соответственно ГОСТам 4651-82 и 4648-71. Схемы для испытаний указаны на рисунке 4.15, изготовленные образцы – на рисунке 4.16.

Для испытания на сжатие использовали образцы-кубики с размером ребра 40 мм. Образцы испытывали на прессе ПГ-100 со шкалой силоизмерителя 250 кН и ценой деления 100 Н. Схема испытаний показана на рисунке 4.15,а.

Определение кратковременной прочности клея при изгибе производили на образцах – балочках длиной 120 мм и поперечным сечением 10 x 15 мм. Испытания выполняли на прессе FP 100/1 со шкалой силоизмерителя 100 кН и ценой деления шкалы 0,05 кН с применением специальных приспособлений для захвата по схеме, представленной на рисунке 4.15, в. Образец нагру-

жали непрерывно вплоть до его разрушения с регистрацией максимума нагрузки и оценкой характера разрушения.

Предел прочности при изгибе подсчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{M}{W}, \quad (4.17)$$

где M – максимальный изгибающий момент, предшествующий разрушению;

W – момент сопротивления площади поперечного сечения балки.

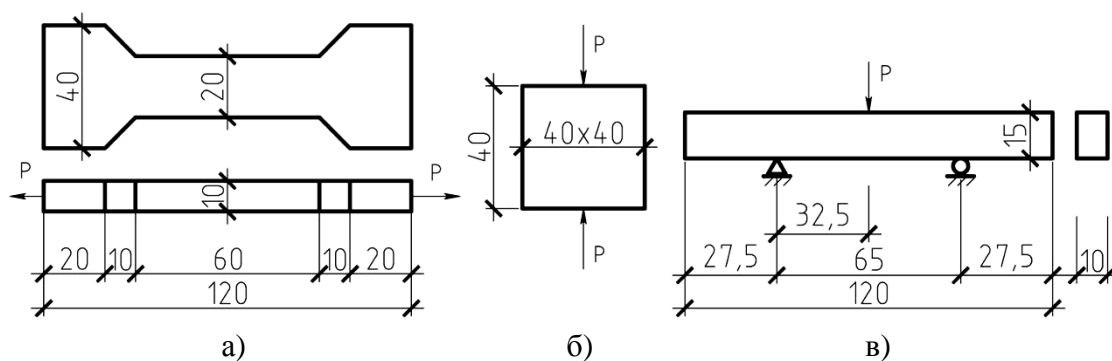


Рисунок 4.15 – Схема испытаний образцов акрилового клея на растяжение (а); сжатие (б); изгиб (в)

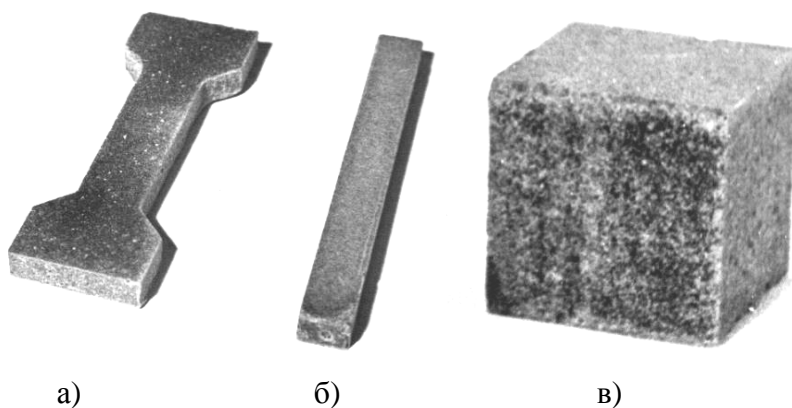


Рисунок 4.16 – Образцы акрилового клея, подготовленные к испытанию на растяжение (а); изгиб (б) и сжатие (в)

Испытания акрилового клея на растяжение (рис. 4.16, а) осуществляли на образцах-восьмерках с длиной рабочей части 60 мм и поперечным сечением 10x20 мм в специальном приспособлении типа Schopper со шкалой силоизмерителя 10 кН. Схемы испытаний проведены на рисунке. 4.15, а, вид образцов подготовленных к испытанию, показан на рисунке 4.17.

По измеренной площади поперечного сечения и максимальной разрушающей нагрузке устанавливали предел прочности на растяжение и сжатие:

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{F_0}, \quad (4.18)$$

где P_{\max} – максимальное усилие, предшествующее разрушению;

F_0 – площадь поперечного сечения.

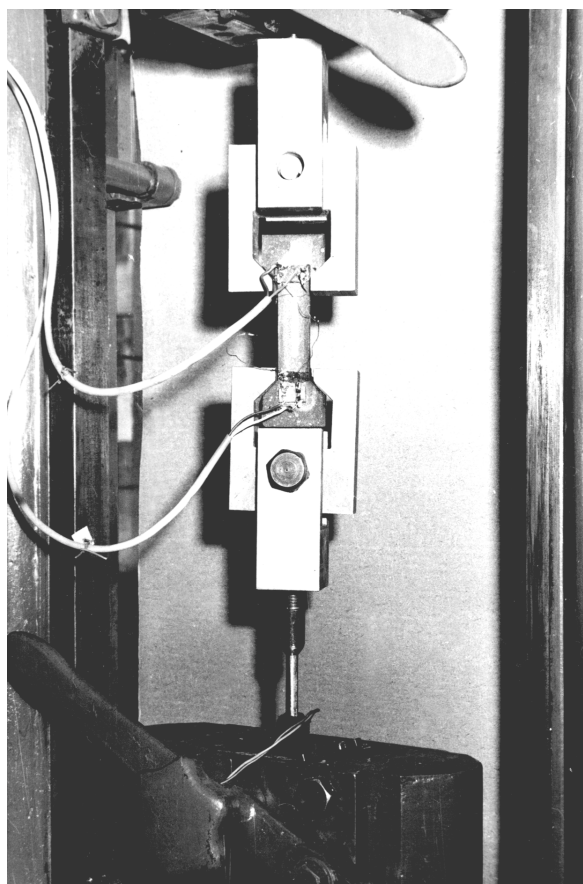


Рисунок 4.17 – Вид образца подготовленного к испытанию на растяжение

Одно из основных свойств, по которому производится подбор состава клея, в частности для клеевой анкеровки арматуры является когезионная прочность на срез. Это объясняется тем, что в процессе загрузки арматуры, заанкеренной в бетоне клеем, последний будет срезаться между выступами арматуры после нарушения адгезии. Это в конечном итоге будет определять несущую способность анкеровки.

При испытании образцов акрилового клея на срез использовали специальную оснастку для испытаний отливок клея размером 5х5х2,5 см. Схема проведения испытаний на срез показана на рисунке 4.18, вид оснастки – на рисунке 4.19. Образцы изготавливали в кассетной форме по 6 штук в партии.

Заполнение форм клеем производили самотеком без уплотнения. Перед испытанием верхнюю грань образца подгоняли к форме шлифованием.

Деформации определяли на призмах 40x40x160 мм. Измерение выполняли методом электротензометрии на прессе ПГ-100 со шкалой силоизмерителя 250 кН. На каждую грань образца вдоль и перпендикулярно линии действия нагрузки наклеивали по четыре тензорезистора типа ПКБ-20-300. Тензорезисторы соединяли между собой последовательно, что позволило получить усредненные данные по величине продольных и поперечных деформаций. Последние измеряли с помощью тензометрической станции SA-2 в комплекте с многоточечным коммутатором.

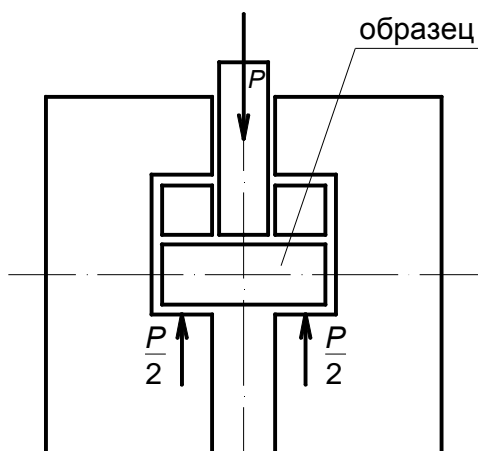


Рисунок 4.18 – Схема испытаний образцов акрилового клея на срез

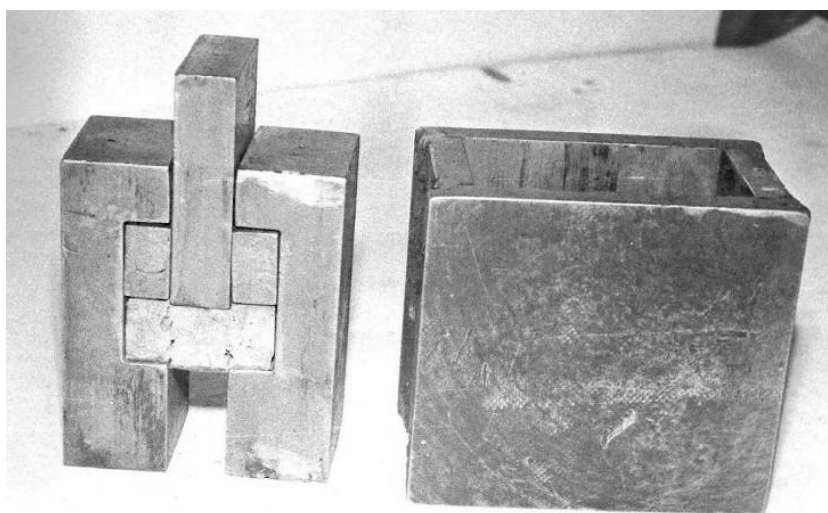


Рисунок 4.19 – Вид испытательной оснастки на срез

Нагрузку на образцы после их центровки по физической оси прикладывали ступенями по $0,1 R_g$ вплоть до разрушения. На каждой ступени нагружения фиксировали величину продольных и поперечных деформаций.

4.3.1 Определение когезионной прочности акрилового клея

Важной характеристикой, определяющей свойства акрилового клея, является когезионная прочность. Когезионная прочность акриловых клеев исследовалась испытанием образцов кратковременной статической нагрузкой при сжатии, растяжении, изгибе и сдвиге.

Прочность дисперсно-наполненной акриловой композиции изменяется в зависимости от модифицирующих добавок, природы, содержания и размера частиц наполнителя, прочности сцепления наполнителя с матрицей и характера разрушения матрицы.

Результаты экспериментов по определению когезионной прочности образцов акрилового клея различных составов представлены в таблицах 4.3 – 4.6.

4.3.1.1 Прочность образцов при сжатии

Анализ результатов испытаний при сжатии образцов акриловых клеев исследуемых составов представлен в таблице 4.3 и показал следующее.

Прочность основного состава № 1 с содержанием наполнителя – кварцевого песка крупностью фракций 0,14 мм в количестве 52,85% достигает 82,61 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,967$. В составе № 2 с увеличением размера частиц песка до 0,315 мм количество наполнителя уменьшается до 50,85%, а также предел прочности снижается на 2 МПа, в составе №3 при дальнейшем увеличении крупности наполнителя до 0,63 мм происходит снижение, как его количества до 45,47%, так и предела прочности на 20,18 МПа, что в 1,32 раза меньше в сравнении с составом № 1.

Для состава № 4 с добавкой окиси цинка в количестве 2,5% предел прочности составил 98,27 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,968$, что существенно (в 1,57 раз) больше, чем для состава № 3. Так же существенно увеличение прочности до 98,1 МПа в составе № 6 с содержанием по массе метакрилового ангидрида в количестве 10%, пара-ксилольной фракции – 23,5% в качестве наполнителя вместо кварцевого песка, а также сополимера КОРС – 15%, коэффициент однородности состава клея изменяется не значительно, $k_{одн.} = 0,954$.

Повышение прочности акрилового клея до 97,4 МПа в составе № 7 происходит за счет введения в состав добавки отходов асбестового текстильного производства в количестве 4% и диэтиленгликольдиметакрилата – 7% от массы всей клеевой композиции, коэффициент однородности повышается незначительно $k_{одн.} = 0,975$.

Таблица 4.3 – Когезионная прочность акриловых клеев различного состава при сжатии

Предел прочности при сжатии, МПа				
№ состава	Предел прочности	Стандартное отклонение	Коэффициент однородности	Коэффициент вариации
1	82,61	0,996	0,967	1,10
2	79,59	1,046	0,961	1,31
3	62,43	0,713	0,960	1,09
4	98,27	1,087	0,968	1,11
5	96,33	1,484	0,954	1,54
6	98,1	0,995	0,983	1,35
7	97,4	0,852	0,975	1,40
8	95,36	0,839	0,966	1,23
9	97,32	0,783	0,987	1,13
10	97,3	1,318	0,960	1,07
11	90,76	1,247	0,984	1,30
12	97,5	1,010	0,980	1,30
13	96,63	1,211	0,963	1,25
14	96,82	1,350	0,970	1,45
15	92,37	0,956	0,986	1,40

В составах № 9, 10, 12 прочность на сжатие колеблется от 97,3 до 97,5 МПа, что превышает прочность основного клеевого состава в 1,59 раза. Предел прочности состава № 9 с добавками поливинилхлоридной хлорированной смолы 2% по массе и 2,7% оксида цинка составляет 97,32 МПа, коэффициент однородности незначительно повышается, $k_{одн.} = 0,987$. Образцы из акрилового клея состава № 10 с добавлением молотой слюды 17% и акриловой сополимерной смолы АКС-02 9% в результате испытаний на сжатие показали прочность 97,3 МПа, при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,960$. Пределом прочности на сжатие в 97,5 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,980$ характеризуется состав № 12 с добавками молотой слюды 6% по массе и метилового эфира 2-цианакриловой кислоты 9 %.

Эксперименты показали, что в составах № 5, 13, 14 в 1,55 раза повышается прочность в сравнении с составом № 3, соответственно предел прочности на сжатие колеблется от 96,33 до 96,82 МПа. Образцы из акрилового клея состава № 5 с кварцевым песком крупностью 0,14 мм в качестве наполнителя и добавками: молотой слюды в количестве 8% от массы и глицидилметакрилата – 8%. В результате испытаний на сжатие данный состав показал проч-

ность 96,33 МПа, при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,954$. Повышение предела прочности до 96,63 МПа происходит в составе № 13 путем добавления молотой слюды 6% от массы, α -метилстирола 6% и 2% акрилонитрила, при этом коэффициент однородности $k_{одн.} = 0,963$.

Для состава № 14 предел прочности равен 96,82 МПа, что увеличивает прочность акрилового клея в том же соотношении, что и составы № 5, 13. В 1,45 раза (90,76 МПа) повышают прочность при сжатии добавки отходов асбестового текстильного производства 5% от массы клея и 6% поливинилбутирала в составе № 11, коэффициент однородности $k_{одн.} = 0,984$.

Для состава № 15 предел прочности составляет 92,37 МПа, коэффициент однородности равен $k_{одн.} = 0,986$, добавками являются стирольно-инденовая смола 5%, поливинилбутираль 6% и 78% песок из электропечного силикомарганца в качестве наполнителя.

4.3.1.2 Прочность образцов при растяжении

Результаты испытаний на прочность акриловых клеев при растяжении показаны в таблице 4.4. С увеличением крупности наполнителя кварцевого песка прочность на растяжение снижается. Так, для состава № 1 она составила 16,65 МПа при $k_{одн.} = 0,947$, а для состава № 2 с крупностью зерен 0,14 мм – 14,65 МПа, $k_{одн.} = 0,956$, и для состава № 3 с наполнителем 0,63 мм – 11,21 МПа, $k_{одн.} = 0,965$.

Введение модифицирующих добавок в состав клея повышает прочность при растяжении в 3,4 раза до 38,9 МПа.

Самым высоким показателем прочности при растяжении 38,9 МПа, коэффициент однородности $k_{одн.} = 0,950$ характеризуется состав № 15 с добавками стирольно-инденовой смолы 5%, поливинилбутирала 6% и, в качестве наполнителя, песка из электропечного силикомарганца 78%.

Установленный предел прочности для состава № 8 равен 36,1 МПа, что в 3,22 превышает прочность основного состава акрилового клея при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,950$. Также существенно в 3,19 раза повышают прочность при растяжении добавки, введенные в составах № 5, 6, 9. Для состава № 5 с добавками молотой слюды и глицидилметакрилата предел прочности на растяжение равен 35,79 МПа, $k_{одн.} = 0,968$. Для состава № 6 с добавками метакрилового ангидрида, сополимера КОРС с ангидридами кислот и наполнителем пара-ксилольной фракцией 23,5% предел прочности на растяжение составляет 35,2 МПа, $k_{одн.} = 0,968$. Предел прочности в составе

№ 9 по результатам экспериментальных исследований равняется 35,1 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,924$.

Таблица 4.4 – Когезионная прочность акриловых клеев различного состава при растяжении

Предел прочности при растяжении, МПа				
№ состава	Предел прочности	Стандартное отклонение	Коэффициент однородности	Коэффициент вариации
1	16,65	0,296	0,947	1,78
2	14,65	0,213	0,956	1,45
3	11,21	0,131	0,965	1,17
4	34,8	0,22	0,964	1,2
5	35,79	0,189	0,968	1,07
6	35,2	0,235	0,926	1,02
7	34,9	0,233	0,918	1,12
8	36,1	0,241	0,950	1,23
9	35,1	0,234	0,924	1,34
10	29,2	0,195	0,968	1,30
11	28,4	0,189	0,947	1,52
12	33,1	0,221	0,971	1,10
13	33,3	0,222	0,976	1,70
14	32,8	0,219	0,963	1,61
15	38,9	0,259	0,950	1,06

В составах № 4, 7, 12, 13 при введении модифицирующих добавок предел прочности на растяжение колеблется от 33,1 до 34,9 МПа. Так, для состава № 12 при добавлении 2,5% оксида цинка предел прочности равен 33,1 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,971$. Незначительное повышение предела прочности до 33,3 МПа происходит в составе № 13 при добавлении молотой слюды 6% от массы, α -метилстирола 6% и 2% акрилонитрила, коэффициент однородности $k_{одн.} = 0,976$.

Для состава № 4 с добавкой окиси цинка в количестве 2,5% прочность на растяжение увеличилась до 34,9 МПа в 3,11 раза сравнительно с составом № 3 при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,918$. Повышение прочности акрилового клея до 34,9 МПа в составе №7 происходит за счет введения в состав добавки отходов асбестового текстильного производства в количестве 4% и диэтиленгликольдиметакрилата – 7% от массы всей клеевой композиции, коэффициент однородности снижается незначительно $k_{одн.} = 0,918$.

Экспериментальные данные показывают, что наименее эффективными, в сравнении с полученными результатами, оказались добавки, введенные в составы № 10, 11, 15 здесь предел прочности колеблется от 19,2 до 32,8 МПа, коэффициент однородности колеблется незначительно от 0,947 до 0,968.

4.3.1.3 Прочность образцов при изгибе

В таблице. 4.5 представлены результаты испытаний образцов акриловых клеев исследуемых составов при испытании на изгиб. Анализ этих результатов показал следующее. Прочность при изгибе акрилового клея наполненного только кварцевым песком (состав № 1-3) с различным модулем крупности составила для состава №1 – 31,71 МПа при $k_{одн.} = 0,975$, для № 2 – 28,31 МПа при $k_{одн.} = 0,967$ МПа, а для № 3 с крупностью песка 0,63 снизилась до 23,68 МПа. То есть наблюдалось снижение прочности клея с увеличением крупности песка.

Таблица 4.5 – Когезионная прочность акриловых клеев различного состава при изгибе

Предел прочности при изгибе, МПа				
№ состава	Предел прочности	Стандартное отклонение	Коэффициент однородности	Коэффициент вариации
1	31,71	0,322	0,957	0,83
2	28,31	0,389	0,967	1,10
3	23,68	0,335	0,967	1,09
4	36,94	0,538	0,964	1,20
5	34,9	0,620	0,956	1,46
6	34,6	0,310	0,950	1,10
7	35,92	0,440	0,973	1,09
8	35,43	0,336	0,970	1,08
9	36,25	0,383	0,986	1,19
10	30,16	0,498	0,981	1,09
11	28,19	0,394	0,983	0,96
12	30,08	0,541	0,955	1,00
13	29,5	0,423	0,966	0,88
14	29,26	0,597	0,972	0,81
15	32,63	0,463	0,980	0,76

Для состава № 9 с добавками поливинилхлоридной хлорированной смолы 2% по массе и 2,7% оксида цинка предел прочности повысился незначительно и равен 36,25 МПа при коэффициенте однородности $k_{одн.} = 0,986$.

Наиболее эффективно для повышения прочности на изгиб оказала влияние добавка 2,5 % окиси цинка, введенная в состав № 4. Для него предел прочности на изгиб равен 36,94 МПа при $k_{одн.} = 0,964$, что на 16 % больше показателя прочности для основного состава №1. Так же прочность до 35,92-35,43 МПа повысили добавки в составах № 7 и 8. Несколько ниже оказалась прочность образцов для составов № 5 и 6, для них предел прочности равен 34,9 и 34,6 МПа соответственно при коэффициенте однородности 0,956 и 0,950.

Эксперименты показали, что для остальных составов предел прочности (28,19 до 32,63 МПа) и коэффициент однородности (0,955-0,986) колебался незначительно. Данные значения выше прочности основного состава акрилового клея, представленного в таблице под № 1.

4.3.1.4 Прочность образцов на срез

Результаты испытаний образцов акриловых клеев исследуемых составов на срез представлены в таблице 4.6. Анализ этих результатов показал следующее. Прочность на срез акрилового клея составов №№ 1-3, наполненных кварцевым песком, уменьшалась с увеличением его крупности. Для состава № 1 она составила 29,49 МПа ($k_{одн.} = 0,968$), для № 2 – 27,76 МПа ($k_{одн.} = 0,963$) и для № 3 снизилась до 25,69 ($k_{одн.} = 0,969$).

Введение окиси цинка в составе № 4 и молотой слюды с глицидилметакрилатом в составе № 5 существенно повысило его прочность на срез до 32,93 МПа ($k_{одн.} = 0,944$) и 37,1 МПа ($k_{одн.} = 0,967$) соответственно. Также в 1,23 раза до 35,2 МПа повысился предел прочности на срез при $k_{одн.} = 0,968$ для состава № 6 с добавками метакрилового ангидрида, сополимера КОРС с ангидридами кислот и наполнителем пара-ксилольной фракцией 23,5%. Добавки, введенные в остальные составы, оказали незначительное влияние на прочность образцов при испытаниях на срез, предел прочности колебался от 34,26 до 35,8 МПа.

Эксперименты показывают, что введение модифицирующих добавок повышает прочность на сжатие акрилового клея от 90,76 до 98,1 МПа, что на 36% больше в сравнении с основным составом № 1, в котором содержится перекись бензоила, диметиланилин и кварцевый песок фракции 0,14 мм. При

растяжении прочность увеличилась до 28,4-38,9 МПа, наиболее эффективны добавки стирольно-инденовой смолы, поливинилбутирала и песка из электропечного силикомарганца в качестве наполнителя.

Таблица 4.6 – Когезионная прочность акриловых клеев различного состава на срез

Предел прочности на срез, МПа				
№ состава	Предел прочности	Стандартное отклонение	Коэффициент однородности	Коэффициент вариации
1	29,49	0,295	0,968	1,07
2	27,76	0,279	0,963	1,24
3	24,69	0,181	0,969	1,04
4	32,93	0,42	0,944	1,88
5	37,1	0,365	0,967	1,09
6	36,52	0,304	0,963	1,05
7	34,7	0,289	0,954	1,26
8	35,8	0,298	0,906	1,03
9	34,62	0,216	0,974	1,03
10	35,1	0,439	0,962	1,51
11	34,9	0,218	0,972	1,15
12	35,8	0,179	0,906	1,12
13	34,26	0,214	0,912	1,19
14	36,3	0,182	0,908	1,07
15	35,72	0,223	0,974	1,12

Прочность образцов акрилового клея на изгиб при введении добавок колебалась от 31,3 до 44,95 МПа, здесь значительное влияние оказала добавка окиси цинка. В 1,23 раза увеличивают прочность на срез добавки молотой слюды с глицидилметакрилатом в состав акрилового клея, тем самым повышая предел прочности до 35,1 – 37,1 МПа.

Анализ результатов исследований когезионной прочности различных составов акрилового клея показал, что наиболее высокими прочностными свойствами обладают клеи составов: № 4, содержащий наполнитель кварцевого песка с модулем крупности 0,14 и добавку окиси цинка; № 5 с добавкой молотой слюды и глицидилметакрилата; № 6 с наполнителем из параксилольной фракции, метакриловым ангидридом и сополимером КОРС, а также состав №15 с содержанием стирольно-инденовой смолы, добавки диэти-

ленгликольдиметакрилата и наполнителем из песка электропечного силикомарганца.

4.3.2 Деформационные свойства

Испытания на сжатие и растяжение образцов акрилового клея исследуемых составов при скорости нагружения 0,6 МПа/с (рис. 4.20) показали, что деформации носят линейный характер до напряжений равных 80-86% от разрушающих. При нагружении образцов акрилового клея до величин равных 0,8 от предела прочности происходила их релаксация по указанным графикам и независимо от скорости нагружения. Очевидно, эти деформации являются упругими.

Проведенные эксперименты по определению деформативности акриловых клеев различного состава и их обработка методом математической статистики [111] позволили получить эмпирические выражения зависимости деформаций ε от напряжений σ . Так, для состава № 1 они имеют вид:

- при сжатии

$$\varepsilon = -2,46 + 7,41\sigma - 1,12\sigma^2. \quad (4.19)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,997$.

- при растяжении для продольных деформаций

$$\varepsilon = -1,13 + 1,95\sigma + 1,1\sigma^2. \quad (4.20)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,985$.

- при растяжении для поперечных деформаций

$$\varepsilon = -1,42 + 7,91\sigma - 2,86\sigma^2. \quad (4.21)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,854$.

Для состава № 2:

- при сжатии

$$\varepsilon = -1,49 + 5,84\sigma + 65,35\sigma^2. \quad (4.22)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,989$.

- при растяжении для продольных деформаций

$$\varepsilon = 1,24 + 1,69\sigma + 1,03\sigma^2. \quad (4.23)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,978$.

Для состава № 3:

- при сжатии

$$\varepsilon = -1,64 + 4,91\sigma + 6,35\sigma^2. \quad (4.24)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,921$.

- при растяжении для продольных деформаций

$$\varepsilon = 2,81 + 1,36\sigma + 1,03\sigma^2. \quad (4.25)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,952$.

Состав № 4:

- при сжатии

$$\varepsilon = -1,12 + 7,34\sigma - 5,74\sigma^2. \quad (4.26)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,992$.

- при растяжении для продольных деформаций

$$\varepsilon = -7 + 2,49\sigma + 2,17\sigma^2. \quad (4.27)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,987$.

Состав № 5:

- при сжатии

$$\varepsilon = -1,74 + 7,42\sigma - 8,82\sigma^2. \quad (4.28)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,998$;

- при растяжении для продольных деформаций

$$\varepsilon = -3,19 + 2,33\sigma - 7\sigma^2. \quad (4.29)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,985$.

По полученным зависимостям 5.19-5.29 построены графики продольных деформаций (рис. 4.20) при испытаниях образцов клеев на сжатие и растяжение.

Для образца клея состава № 1, для примера, при испытании на растяжение, графики (рис. 4.21) развития деформации продольных и поперечных определяются по выражению

$$\varepsilon = -1,42 + 7,91\sigma - 2,86\sigma^2. \quad (4.30)$$

Коэффициент корреляции $R = 0,854$.

Для оценки точности и надежности результатов статистической обработки результативно показаны доверительные интервалы. Сравнение величин, вычисленных по выражениям (4.20) и (4.30) с полученными в результате испытаний данными, показывает, что они не выходят за пределы доверительной полосы.

Анализ результатов испытаний показал следующее. При испытании образцов клея на сжатие напряжения $\sigma > 0,75R_{np}$, аналогично эпоксидным композициям также характерно развитие продольных деформаций, которые показаны на рисунке 4.20, а. Оно является следствием нарушения сплошности материала, о чем свидетельствует величина коэффициента приращения поперечной деформации, подсчитанного по приращениям $\nu > 0,5$.

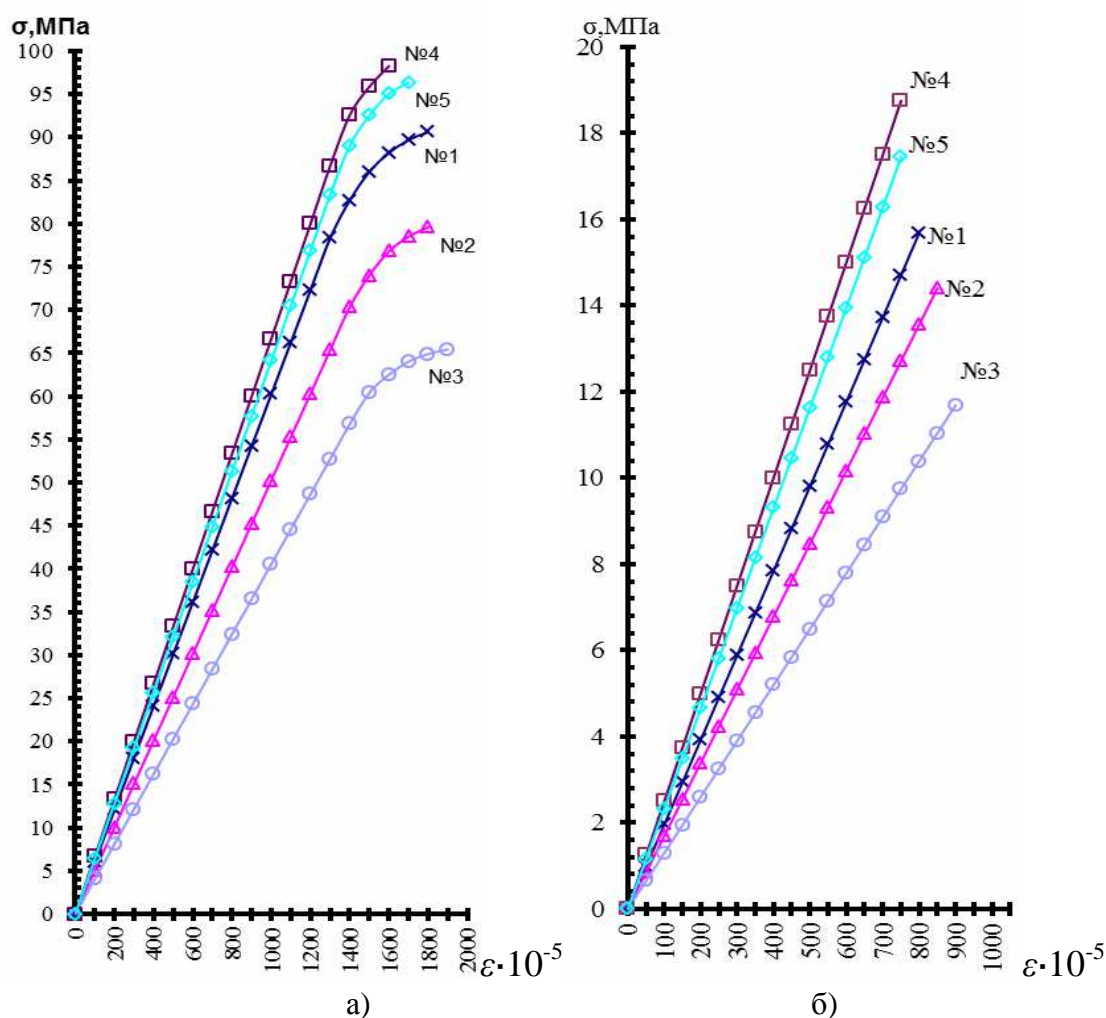


Рисунок 4.20 – Графики развития продольных деформаций в образцах акрилового клея при: а) сжатии и б) растяжении

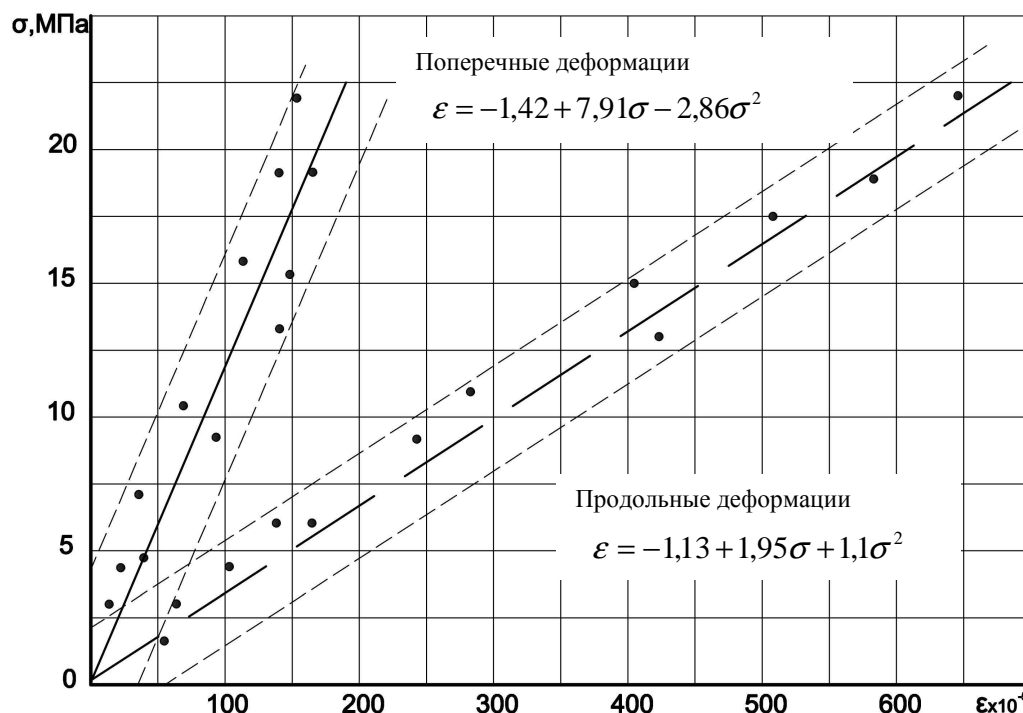


Рисунок 4.21 – График продольных и поперечных деформаций при растяжении для состава № 1

Зависимости (4.20) и (4.30) действительны до уровня напряжений $\sigma > 0,95R_{np}$. Заметное отклонение опытных данных деформаций связано с седиментацией в композиции при введении минерального наполнителя. Если такое явление мало сказывается на кубиковой прочности, то на величины продольных и поперечных деформаций оно оказывает существенное влияние, поскольку деформации акриловой пластмассы без наполнителя в 2-3 раза больше наполненной.

Анализ кривых развития продольных деформаций (рис. 4.20) показал, что деформации снижаются с уменьшением количества минерального наполнителя и полимера, так как увеличение числа контактов полимерной матрицы с наполнителем закономерно приводит к упрочнению структуры наполненного полимера и снижению его внутренней деформативности.

Одновременно с испытаниями на прочность образцов акрилового клея были определены их модули упругости, значения которых представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значения модуля упругости для исследуемых составов

№ состава	Модуль упругости, МПа	7	$5,27 \times 10^{-3}$
		8	$5,46 \times 10^{-3}$
		9	$5,26 \times 10^{-3}$
1	$5,16 \times 10^{-3}$	10	$5,42 \times 10^{-3}$
2	$7,6 \times 10^{-3}$	11	$6,05 \times 10^{-3}$
3	$9,8 \times 10^{-3}$	12	$5,26 \times 10^{-3}$
4	$5,24 \times 10^{-3}$	13	$5,34 \times 10^{-3}$
5	$5,26 \times 10^{-3}$	14	$5,3 \times 10^{-3}$
6	$5,23 \times 10^{-3}$	15	$5,87 \times 10^{-3}$

Анализ таблицы 4.7 свидетельствует о том, что модуль упругости изменялся в зависимости от состава клея. Так, с увеличением крупности песка модуль упругости повышается: для основного состава № 1 модуль упругости E_k равен $5,16 \times 10^{-3}$ МПа, для состава № 2 – $E_k = 7,6 \times 10^{-3}$, № 3 – $E_k = 9,8 \times 10^{-3}$. Известно, что увеличение размера частиц наполнителя приводит, как правило, к увеличению толщины полимерных прослоек между ними и, следовательно, к уменьшению доли полимера в граничных слоях [68], что должно приводить к относительному снижению модуля упругости. Однако в данном случае, следует учитывать понятие о «критическом размере» активного наполнителя, что в случае использования его мелкозернистых фракций вызывает определенную дефектность и плотность упаковки полимера в граничных слоях. Участие последних в процессе деформации может давать отклик, как в повышении, так и в снижении упругих характеристик материала.

Использование добавок в акриловом клее приводит к понижению E_k , для остальных составов модуль упругости колеблется незначительно в пределах от $5,24 \times 10^{-3}$ до $6,05 \times 10^{-3}$ МПа.

4.3.3 Характер разрушения образцов акрилового клея

Анализ физико-механических свойств акриловых клеев с учетом вида воздействия усилий на них в соединениях строительных конструкций и элементов позволяет получить представление о работоспособности клеевого со-

единения. К таким усилиям относятся: сжатие, растяжение и срез.

Разрушение акрилового клея как твердого тела включает три стадии – инициирование трещины, ее медленный стабильный рост до критических размеров и, наконец, ее быстрое нестабильное распространение. Микродефекты структуры в объеме самого материала уже присутствуют, поэтому, вероятно, их прочность определяется напряжением, необходимым для распространения уже существующих дефектов (рис. 4.22), что наблюдается на образцах акрилового клея, подвергнутых физико-механическим испытаниям (рис. 4.24).

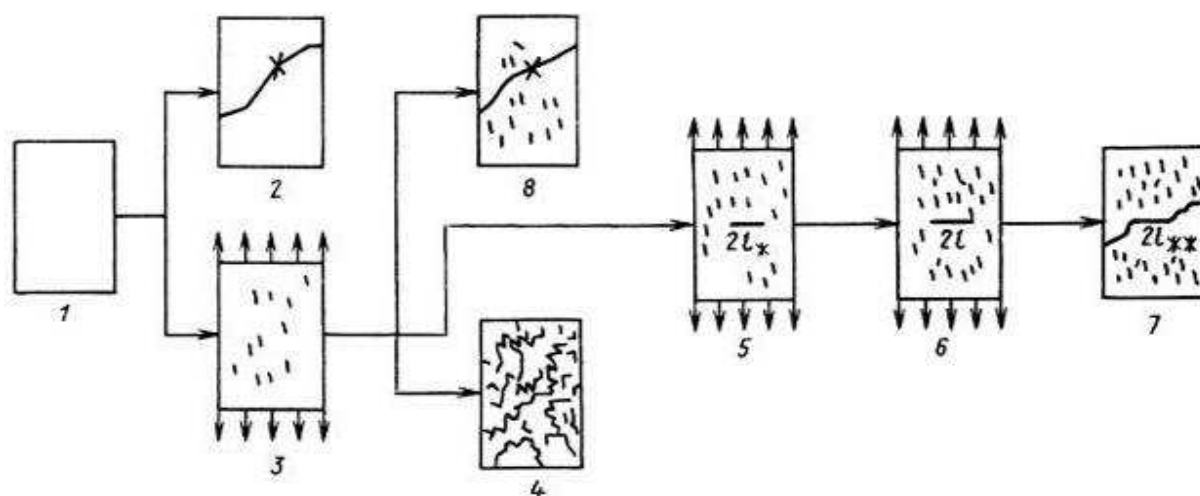


Рисунок 4.22 – Схемы этапов разрушения клеевого композиционного материала:
 1 – начальное состояние; 2 – хрупкое разрушение; 3 – накопление микроповреждений;
 4 – разрушение вследствие потери целостности; 5 – образование макроскопической трещины; 6 – рост макроскопической трещины; 7 – финальное разрушение в результате роста макроскопической трещины; 8 – хрупкое разрушение как результат накопления микроповреждений

В начальном состоянии один в образце имеются начальные дефекты той же природы, что и микроповреждения. После приложения нагрузки происходит либо хрупкое разрушение образца (состояние два), либо идет процесс накопления микроповреждений (состояние три). В последнем случае возможны три варианта. Во-первых, процесс накопления может завершиться вследствие того, что плотность микроповреждений достигает некоторого критического значения, при котором происходит разрушение образца путем потери целостности (состояние четыре). Во-вторых, в окрестности одного или нескольких разрушенных элементов структуры могут образоваться сочетания дефектов, которые станут зародышами микроскопических трещин. Этому соответствует состояние пять, где характерный размер зародышевой трещины обозначен l_* . Далее происходит постепенный рост трещины (состояние шесть), пока ее размер не достигнет критического значения l^{**} (со-

стояние семь). В-третьих, возможно хрупкое разрушение восемь как завершение процесса накопления микроповреждений [119].

В общем виде существует три возможных типа дефектов – дефекты, присущие структуре матрицы, частице наполнителя и расстояние между частицами. Если частицы наполнителя по размерам превосходят структурные дефекты матрицы, и, особенно, если частицы имеют нерегулярную форму, то они могут стать наиболее опасными дефектами наполненных композиций.

С одной стороны, частица наполнителя воспринимает на себя внешние напряжения, с другой – она является концентратором напряжений в материале. Рассчитать зависимость прочности дисперсно-наполненных полимеров от содержания и природы наполнителя практически не удастся [11].

Таким образом, различные включения в матрице, отличающиеся от нее (частицы наполнителя, поры, трещины), являются концентраторами напряжения [136]. В случае приложения нагрузки на бездефектный клеевой материал распространение усилий проходит по условно непрерывным силовым линиям (рис. 4.23). Поэтому в материале, имеющем включения, например, пустоты, силовые линии не могут быть непрерывными, вследствие чего накапливаются на краю дефекта и их интенсивность возрастает [106].

Как показывают экспериментальные данные, дисперсный наполнитель в акриловой матрице снижает разрушающее напряжение при растяжении, изгибе, увеличивает предел текучести при сжатии и сдвиге и повышает модуль упругости. Кроме того, дисперсный наполнитель, вводимый в термопластичное акриловое связующее, снижает стоимость клея, повышает жесткость, прочность при сжатии и улучшает технологичность при переработке.

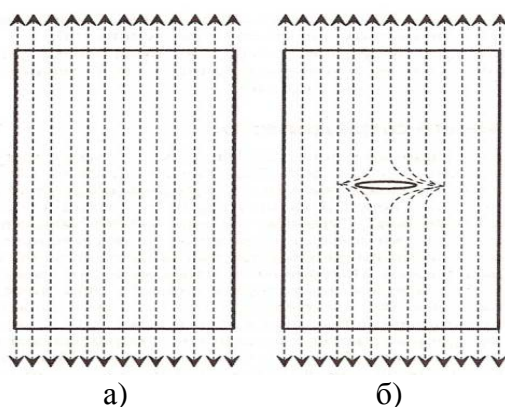


Рисунок 4.23 – Схематическое изображение силовых линий:
а) в монолитном образце и б) образце с эллиптической полостью

Разрушения образцов при сжатии, растяжении, изгибе и сдвиге носили характер хрупкого разрушения (рис. 4.24). Таким образом, прочность всей системы определяет адгезия между наполнителем и полимерной матрицей, а также когезионная прочность наиболее слабого компонента клеевой композиции [137]. При растяжении полимерная матрица деформируется с разрушением адгезионных связей с наполнителем. О разрушении связи свидетельствует побеление клеевого материала. Это связано с тем, что при определенном напряжении матрица отделяется от поверхности наполнителя с образованием мелких пор и пустот, рассеивающих свет вследствие различия в коэффициентах преломления.

При сдвиговых деформациях, если прочность сцепления фаз превосходит когезионную прочность полимерной матрицы, наблюдается некоторое стеснение последней, что и приводит к снижению пластичности и повышению разрушающего напряжения. Низкая адгезионная прочность, наоборот, приводит к легкому отрыву матрицы от частиц, и образование полостей начинается при малых нагрузках. Под действием нормально сжимающей нагрузки разрушение клеевого материала происходит под влиянием растягивающих напряжений, возникающих в образце при сжатии, так же как и в бетонных образцах. Это подтверждается (рис. 4.24, а) характером разрушения образца акрилового клея при сжатии в обычных условиях, когда трение между плитами пресса и поверхностью образца достигает значительной величины.

Плоскости образца, прилегающие к плитам пресса, сохраняют свою форму не разрушаясь, тогда как по мере удаления от плит пресса плоскость разрушения все более углубляется в образец. Это отвечает характеру распределения напряжений в сжатом образце. Силы трения в этом случае исполняют роль обоймы, препятствуя растяжению образца, и чем ближе его сечение к плитам, тем в большей степени проявляется действие этой обоймы.

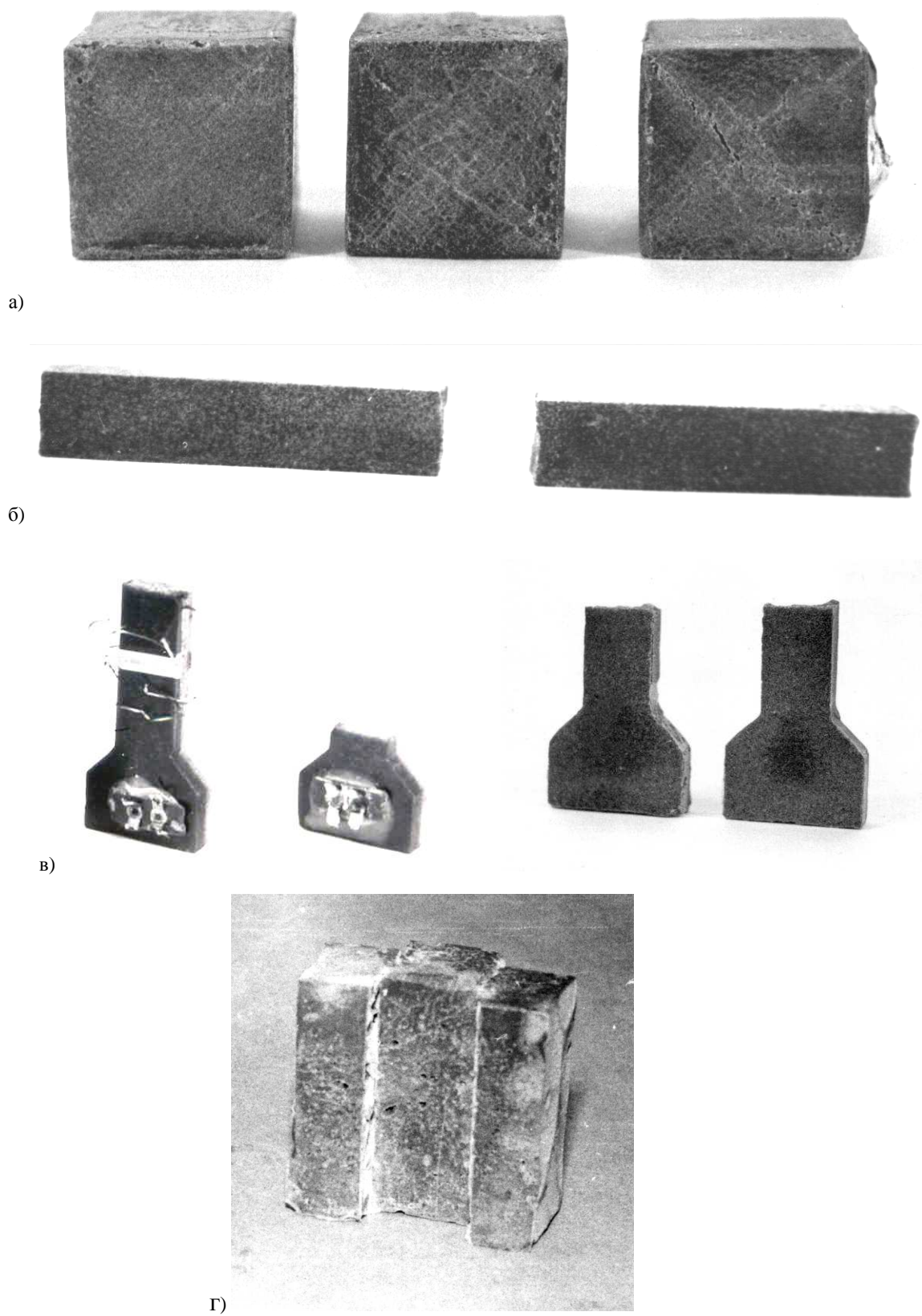


Рисунок 4.24 – Характер разрушения образцов акриловых клеев при:
а) сжатии; б) изгибе; в) растяжении; г) сдвиге

В наполненной композиции либо путь трещины искривлен (рис. 4.25,а), либо трещина проходит через частицу с большей энергией поверхности разрушения (рис. 4.25,б), в обоих случаях возрастает, а следовательно, и прочность. Распространение трещины может приостановиться или прекратиться при встрече с межфазным слоем полимера на поверхности частицы. Этому могут быть две причины. Во-первых, активный наполнитель обладает высокой адсорбционной способностью, что приводит к фиксации на поверхности частицы части сегментов молекулярного клубка, деформации его и ориентации нефиксированных сегментов по направлению от частицы в объем полимера. Возникает упорядоченный частично ориентированный граничный слой, где релаксируются перенапряжения в вершине трещины, и ее рост прекращается.

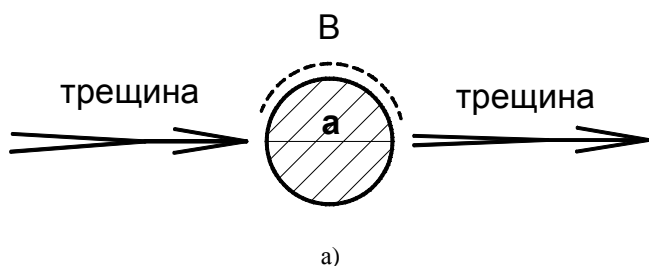
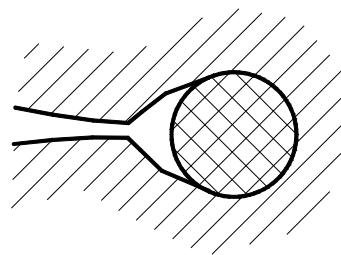
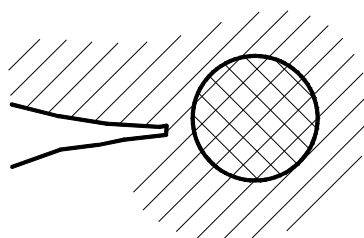


Рисунок 4.25 – Схема распределения трещины в среде с наполнителем: а – большая прочность в межфазном слое (трещина либо огибает частицу, либо разрушает ее; б – малая прочность связи в МФС (трещина прекращает рост из-за отслаивания матрицы от частицы



б)

Вторая причина заключается в том, что если взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя мало, межфазный слой ослаблен, и при встрече трещины с таким слоем перенапряжения в вершине трещины быстро релаксируют за счет облегченной деформации полимера в межфазном слое или даже за счет отслоения полимера (рис. 4.26) от поверхности частицы.

Разрушение клеевого материала происходит по полимерной матрице или через контактную поверхность матрицы и наполнителя. В зонах концентрации напряжений образуются микротрещины и полости. Поэтому когезия акриловых клеев зависит от адгезии на границе раздела фаз между наполнителем и связующим и когезионной прочности наиболее слабого компонента системы.

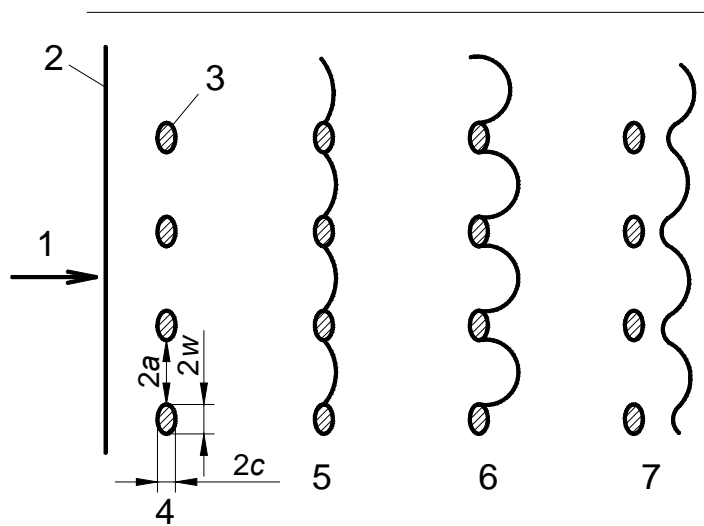


Рисунок 4.26 – Схема последовательных стадий взаимодействия трещины с рядом дисперсных частиц: 1 – направление движения трещины; 2 – фронт трещины; 3 – дисперсные частицы; 4 – приближение фронта трещины к частицам; 5 – задержка фронта трещины на частицах; 6 – прогиб; 7 – соединение изогнутых участков и отрыв фронта трещины

Кроме того, наличие ослабленного межфазного слоя обеспечивает не только релаксацию перенапряжений в вершине трещины, но и релаксацию внутренних (остаточных) напряжений, в том числе термоусадочных.

Таким образом, по установленному комплексу физико-механических свойств наполненные системы значительно превосходят гомополимеры. Однако ввиду гетерогенности структуры и наличия разнообразных по структуре компонентов наполненные материалы могут иметь и большую дефектность, которая влияет на разброс и нестабильность физических, механических и других эксплуатационных свойств. Поэтому при рассмотрении и описании основных эксплуатационных характеристик полученных материалов следует обращать внимание на его дефектность с позиций: дефектности полимерной матрицы, дефектности наполнителя и, что особо важно, дефектности в граничных областях связующее – частицы наполнителя, которая тесно связана с технологическими факторами [138].

4.4 Длительная прочность и деформативность акриловых клеев

4.4.1 Характер развития деформаций в образцах при длительнодействующих нагрузках

При эксплуатации анкерных соединений в большинстве случаев акриловые клеи испытывают действия постоянных длительно действующих на-

грузок. При этом в процессе нагружения нагрузка увеличивается от нуля до конечного постоянного значения.

При постоянной длительно действующей нагрузке в процессе ее приложения возникают мгновенная и вязкая деформации [139].

Рассмотрим общие теоретические представления о поведении полимерного материала к продолжительному действию статической нагрузки.

При длительном действии постоянных нагрузок напряжения могут быть ниже, равные и выше предела длительного сопротивления.

Если постоянное по величине напряжение σ ниже предела длительного сопротивления $\sigma_{\text{плдс}}$, кривая деформаций во времени разбивается на два участка: 1) участок образования мгновенных деформаций и 2) участок образования вязких деформаций, развивающихся во времени (рис. 4.27).

Вязкая деформация, развивающаяся в процессе приложения нагрузки на первом участке, мала по сравнению с мгновенной и ею практически можно пренебречь.

После окончания процесса нагружения, когда достигнуто значение постоянной длительно действующей нагрузки и образовалась мгновенная деформация, продолжается развитие во времени только вязкой деформации. Вязкая деформация вначале развивается во времени с большой скоростью, отличающейся весьма мало от скорости образования и развития мгновенной деформации. В дальнейшем скорость ее роста постепенно уменьшается до минимального значения, соответствующего интервалу времени развития полных упругих деформаций.

При неограниченно большом времени действия нагрузки вязкая деформация стремится к постоянному значению, соответствующему заданному напряжению (асимптота кривой развития деформации), а скорость ее развития во времени, уменьшаясь, стремится к нулю.

В этом случае развитие во времени полной упругой деформации, представляющей собой сумму мгновенной и вязкой, не приводит материал к разрушению.

Вязкая деформация, а следовательно, и полная деформация, как показывает опыт, развивается во времени по нелинейному закону [140].

Согласно опытным данным, мгновенная деформация увеличивается по линейному закону с ростом нагрузки. Вязкие деформации, развивающиеся по нелинейному закону во времени, для каждого интервала времени пропорциональны величине приложенной нагрузки [141].

Как показали эксперименты, в случае, если постоянное по величине напряжение σ выше предела длительного сопротивления $\sigma_{ПДС}$, то возникают деформации, развивающиеся в течение ограниченного интервала времени и приводящие в конце этого интервала к разрушению материала. Кривая деформации в указанном случае разбивается на четыре участка во времени (рис. 4.27).

На I участке возникает мгновенная деформация, на II – вязкая деформация, развитие которой во времени начинается со скоростью, равной скорости роста, мгновенной деформации на I участке, и продолжается с постепенно уменьшающейся скоростью.

Рост вязкой деформации происходит в течение ограниченного интервала времени, по истечении которого прекращается развитие этой деформации при сохранении величины достигнутого значения и начинается образование и развитие пластической деформации во времени.

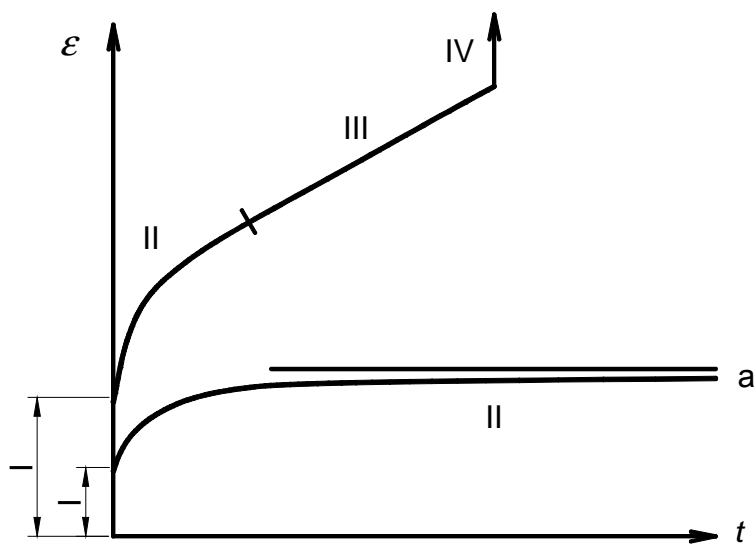


Рисунок 4.27 – Кривые развития деформаций полимерного материала во времени:
а – при напряжении $\sigma < \sigma_{ПДС}$; б – при напряжении $\sigma > \sigma_{ПДС}$

Указанный интервал времени развития полных упругих деформаций, как суммы мгновенной и вязкой, является интервалом времени развития полных упругих деформаций. В конце этого интервала времени вязкая, а следовательно, и полная упругая деформация достигают предельного значения. Скорость роста полной упругой деформации в конце этого интервала времени достигает также предельного минимального значения, которое не равно нулю и соответствует величине действующего напряжения.

При любом заданном напряжении выше предела длительного сопротивления по истечении интервала времени развития упругих деформаций

прекращается их дальнейший рост и начинается образование пластических деформаций. Чем больше действующее напряжение, тем больше предельная упругая деформация, и тем больше предельная скорость роста упругих деформаций и тем меньше интервал времени развития упругих деформаций, и наоборот.

В конце интервала времени развития упругих деформаций дальнейший рост полных упругих деформаций прекращается, и в материале начинается образование местных пластических деформаций при сохранении постоянной величины достигнутого значения полной упругой деформации.

В этом случае постоянно действующее напряжение является не чем иным, как пределом упругости при данном интервале времени развития полных упругих деформаций.

Пластическая деформация растет пропорционально времени со скоростью, равной скорости развития предельной упругой деформации (III участок кривой развития деформаций во времени).

В конце III участка сопротивляемость материала исчерпывается, и на IV участке имеет место лавинообразный процесс разрушения материала, заканчивающийся полным отделением частей материала друг от друга.

Так как на IV участке преимущественно имеет место изменение длины образца за счет разъединения его частей, а не деформация образца в целом, то в теории сопротивляемости и деформативности упруго-вязко-пластических материалов им обычно пренебрегают.

Таким образом, предел упругости и предел прочности материала изменяются во времени от границы пределов прочности (максимальное значение) до предела длительного сопротивления (минимальное значение). Деформативные и прочностные свойства наполненных материалов при длительном статическом нагружении определяются реологическими свойствами полимерного связующего, а в случае присутствия мелкодисперсного наполнителя, его содержанием и распределением должны зависеть от вида напряженного состояния и температуры [142].

4.4.2 Анализ результатов экспериментов на длительную прочность акриловых клеевых систем

Показано, что предел упругости и предел прочности материала изменяются во времени от границы пределов прочности (максимальное значение) до предела длительного сопротивления (минимальное значение).

В связи с вышеизложенным были проведены эксперименты по определению развития деформаций в образцах акрилового клея, когда постоянно действующая длительная нагрузка не изменялась во времени и становилась постоянной. Величины этих нагрузок составляли 0,2; 0,3; 0,42; 0,68 и 0,85 от разрушающих. Диаграммы развития таких деформаций представлены на рисунке 4.28.

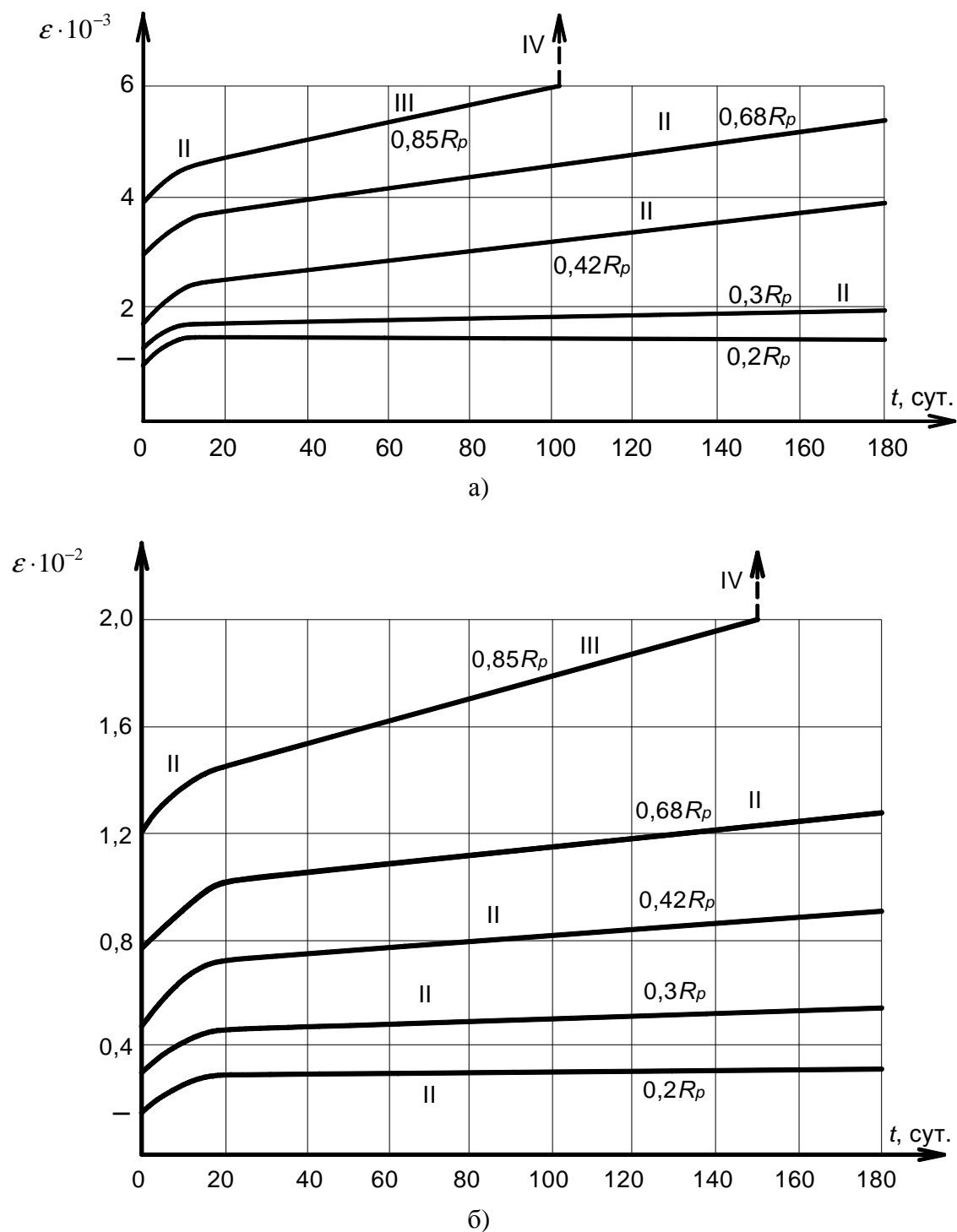


Рисунок 4.28 – Диаграммы ползучести акрилового при растяжении (а) и сжатии (б)

Анализ этих диаграмм показал, что если постоянное по величине напряжение ниже предела длительного сопротивления, кривая деформаций во времени разбивается на два участка: 1) участок образования мгновенных деформаций и 2) участок образования вязких деформаций, развивающихся во времени.

Вязкая деформация, развивающаяся в процессе приложения нагрузки на первом участке мала по сравнению с мгновенной и ею практически можно пренебречь.

После окончания процесса нагружения, когда достигнуто значение постоянной длительно действующей нагрузки и образовалась мгновенная деформация, продолжается развитие во времени только вязкой деформации. Вязкая деформация вначале развивается во времени с большой скоростью, отличающейся весьма мало от скорости образования и развития мгновенной деформации. В дальнейшем скорость ее роста постепенно уменьшается до минимального значения, соответствующего интервалу времени развития полных упругих деформаций.

При неограниченно большом времени действия нагрузки вязкая деформация стремится к постоянному значению, соответствующему заданному напряжению (асимптота кривой развития деформаций), а скорость ее развития во времени, уменьшаясь, стремится к нулю.

В этом случае развитие во времени полной упругой деформации, представляющей собой сумму мгновенной и вязкой, не приводит материал к разрушению.

Если же постоянное по величине напряжение выше предела длительного сопротивления, то возникают деформации, развивающиеся в течение ограниченного интервала времени и приводящие в конце этого интервала к разрушению акрилового клея. Кривая деформации в указанном случае разбивается на четыре участка во времени (рис. 4.28).

На I участке возникает мгновенная деформация, на II – вязкая деформация, развитие которой во времени начинается со скоростью, равной скорости роста мгновенной деформации на I участке, и продолжается с постепенно уменьшающейся скоростью.

Рост вязкой деформации происходит в течение ограниченного интервала времени, по истечении которого прекращается развитие этой деформации при сохранении величины достигнутого значения и начинается образование и развитие пластической деформации во времени.

Интервал времени развития полных упругих деформаций, как суммы мгновенной и вязкой, является интервалом времени развития полных упругих деформаций. В конце этого интервала времени вязкая, а следовательно, и полная упругая деформация достигают предельного значения. Скорость роста полной упругой деформации в конце этого интервала времени достигает также предельного минимального значения, которое не равно нулю и соответствует величине действующего напряжения.

При принятом напряжении, которое оказалось выше предела длительного сопротивления, по истечении интервала времени развития упругих деформаций прекращается их дальнейший рост и начинается образование пластических деформаций.

В конце интервала времени развития упругих деформаций дальнейший рост полных упругих деформаций прекращается, и в клее начинается образование местных пластических деформаций при сохранении постоянной величины достигнутого значения полной упругой деформации.

В этом случае постоянно действующее напряжение является не чем иным, как пределом упругости при данном интервале времени развития полных упругих деформаций.

Пластическая деформация растет пропорционально времени со скоростью, равной скорости развития предельной упругой деформации (III участок кривой развития деформаций во времени).

В конце III участка сопротивляемость материала исчерпывается, и на IV участке имеет место лавинообразный процесс разрушения материала, заканчивающийся разрушением образцов.

Так как на IV участке преимущественно имеет место изменение предельной длины образцов, а не деформация образцов в целом, это не учитывается в определении сопротивляемости и деформативности клеевых анкеров.

Анализ полученных результатов говорит также о том, что предел длительного сопротивления как длительная прочность составляют около 85% от разрушающего усилия. Как видно из диаграмм (рис. 4.28), независимо от величины длительно действующих нагрузок деформации ползучести имели линейный характер. Поэтому с допустимой для инженерных задач точностью в соответствии с линейной теорией ползучести напряженно-деформированное состояние соединений строительных элементов (бетон с бетоном, анкерные и т.п.) может быть описано зависимостями теории упругости не только при кратковременной, но и длительно действующей нагрузке.

В общем виде длительная прочность при растяжении (или долговечность – время до разрушения при заданном напряжении) акриловых систем достаточно хорошо описывается известным уравнением Журкова для зависимости долговечности от приложенного напряжения и температуры [143]. Разрушение клеевых соединений под нагрузкой происходит в результате возникновения трещин и других дефектов – накопления повреждений. Общая тенденция сводится к основному принципу – чем больше напряжение, тем меньше долговечность клеевого соединения. Поведение клеевых соединений под нагрузкой зависит от их конфигурации: наиболее чувствительной к разрушению является конструкция со сложной конфигурацией клеевого шва, что определяется не только его геометрией, но и толщиной клеевого слоя.

Вместе с тем, в случае определения напряженного деформированного состояния при длительном нагружении соединений строительных элементов на акриловых клеях изменение их деформативности должно быть учтено изменяющимся во времени модулем его упругости.

4.5 Усталостная прочность акриловых клеев

В связи с тем, что значительное количество клеевых соединений строительных конструкций воспринимают динамические нагрузки, автором были проведены эксперименты по определению усталостной прочности акриловых клеев [144].

Эксперименты проводились при воздействии сжимающих усилий на образцы акриловых клеев, которые изготавливались размером 40x40x160 мм. Прочность акриловых клеев при сжатии составила 98,6 МПа.

Как показали многочисленные исследования прочности и напряженно-деформированного состояния, соединения элементов строительных конструкций на акриловых клеях в момент разрушения этих соединений напряжения в клее достигают около 80% их прочности [144-146]. Поэтому при испытаниях на усталостную прочность верхняя граница колебаний для каждого образца испытываемой серии принималась 80% от предела прочности на сжатие, определенного при кратковременном его нагружении.

Испытания образцов клея проводились при повторно-переменной осевой сжимающей нагрузке с частотой 600 циклов в минуту на базе испытаний $n = 6 \cdot 10^6$ циклов при разных значениях коэффициента асимметрии цикла напряжений на гидропульсаторной усталостной машине со специальным устройством, позволяющим испытывать одновременно три образца.

Колебательный процесс изменения напряжений при повторно-переменных нагрузках характеризуется в основном коэффициентом асимметрии циклов напряжений, определяющим соотношение между вибрационной частью напряжений и постоянным длительно действующим напряжением при повторно-переменных нагрузках. С изменением коэффициента асимметрии цикла напряжений можно получить все многообразие прочности материала при испытаниях повторно-переменными нагрузками (при ее осевом действии). Поэтому при проведении испытаний с учетом возможных случаев нагружения клеевых соединений динамической нагрузкой коэффициент асимметрии цикла принимается равным $\rho = 0; 0,15; 0,6$ и $1,1$.

Кривая усталости строилась в координатах напряжение – число циклов до разрушения образца. Причем, она дает зависимость между долговечностью клея (число циклов до разрушения) и его прочностью при повторно-переменных нагрузках.

С целью получения кривой усталостной прочности при заданных коэффициентах асимметрии цикла напряжений для каждого образца была принята верхняя граница колебаний повторно-переменного напряжения, и она составляла для исследуемых образцов клеев 80 МПа, а нижняя граница колебаний определялась заданным ρ и соответственно была равна 0; 12; 48 и 88 МПа.

При испытании каждого образца определялось (при заданном повторно-переменном напряжении) число циклов до разрушения.

По результатам испытаний на графике (рис. 4.29) в координатах: по оси ординат – максимальное по абсолютной величине напряжение и по оси абсцисс – число циклов до разрушения образцов наносились опытные точки. База испытаний по числу циклов принята $n = 6 \cdot 10^6$ циклов.

Неразрушившиеся в пределах этой базы образцы с напряжением ниже минимального разрушающего при построении кривой усталости не учитывались. Неразрушившиеся образцы в пределах этой же базы, но с напряжением, равным или выше минимального разрушающего, учитывались при построении кривой усталости. При этом считалось, что разрушение их произойдет при бесконечном числе циклов повторно-переменного нагружения.

Опытные точки, соответствующие этим образцам, наносились на график в виде точек со стрелками. Кроме того, на график наносилась опытная точка, соответствующая границе пределов прочности.

Задаваясь формой кривой усталости в виде экспоненциальной функции $\sigma = a + be^{-cN}$, статистическим методом определяли коэффициенты a , b и c из

условия, что кривая усталости наименее отклоняется от опытных точек. Наименее отклоняющейся кривой является та, для которой среднее квадратичное отклонение достигает минимального значения.

В качестве предела выносливости σ_y при любом коэффициенте асимметрии цикла напряжений принималась такая наибольшая по абсолютному значению граница колебаний повторно-переменного напряжения, при котором образец клея разрушался при неограниченном числе циклов.

Предел выносливости определялся по кривой усталости как уровень напряжений, соответствующий асимптоте к кривой усталости. Кривые усталостной прочности представлены на графиках рисунка 4.29.

Анализ графиков рисунка 4.29 говорит о том, что с увеличением коэффициента ρ предел выносливости возрастает. Так, при $\rho = 0$ предел выносливости был равен $\sigma_y = 18,6$ МПа, при $\rho = 0,15$ – $\sigma_y = 43,0$ МПа и при $\rho = 1,1$ – $\sigma_y = 68,2$ МПа.

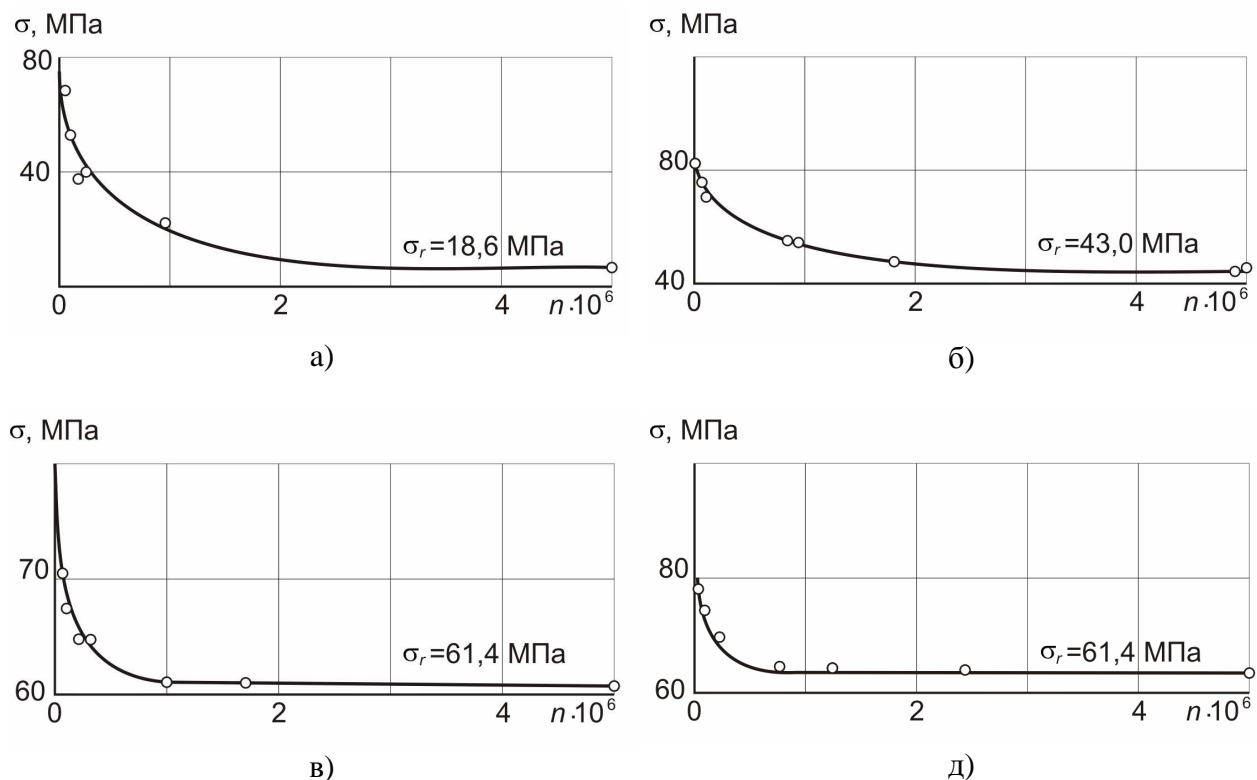


Рисунок 4.29 – Графики усталостной прочности акриловых клеев в зависимости от значения ρ (а – $\rho = 0$; б – $\rho = 0,15$; в – $\rho = 0,6$; д – $\rho = 1,1$)

С учетом амплитуды вибрационной части напряжений построена диаграмма усталостной прочности σ_y (рис. 4.30). Причем ординаты точек, лежащих на этой ветви M_i , являются границами колебаний вибрационной час-

ти повторно-переменных напряжений. Абсциссы этих точек соответствуют статической составляющей повторно-переменных напряжений.

Сумма ординаты и абсциссы любой точки дает величину предела выносливости $\sigma_y = \sigma_a + \sigma_m$ (где σ_a – амплитуда вибрационной части напряжений; $\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}$) при данном значении коэффициента асимметрии цикла.

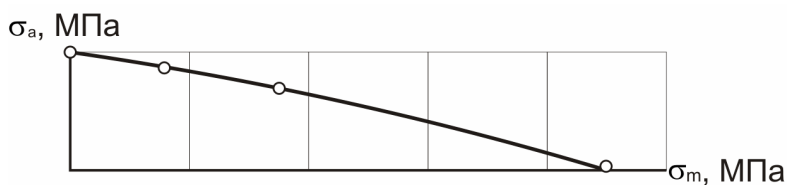


Рисунок 4.30 – Диаграмма усталостной прочности акриловых клеев при осевом сжатии

Анализ результатов экспериментов показал, что по значениям максимального σ_{\max} и минимального σ_{\min} напряжений, действующих на конструкции, соединенные акриловым клеем при динамических нагрузениях, и величинах пределов выносливости клеев, можно получить коэффициент запаса прочности, учитывая значения коэффициента ρ , пределов выносливости σ_y и длительной прочности, а также факторов, влияющих на усталостную прочность. К ним можно отнести не только модуль упругости клея, но и различия в коэффициентах термического расширения клея и склеиваемых материалов. Так при склеивании материалов, значительно различающихся по коэффициенту термического расширения, целесообразно выбрать клей с относительно низким модулем упругости (см. табл. 4.7). При этом следует учитывать, что дефекты поверхности, способствующие образованию пузырьков воздуха в соединениях на границе раздела клей – металл или клей – цемент, приводят к появлению высоких локальных напряжений, последующему зарождению «новых» дефектов и ускорению их развития, что в целом снижает стойкость клеевых соединений к динамическим воздействиям [147].

РАЗДЕЛ 5

ТЕХНОЛОГИЯ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И ПРОВЕРКА НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ КЛЕЕВОЙ СИСТЕМЫ

5.1 Выбор клея и основные принципы склеивания металлов и железобетонных конструкций

Выбор клея для конкретного назначения – это достаточно сложная задача, поскольку ассортимент клеев велик, а универсальных клеев нет. При выборе клея следует учитывать природу склеиваемых материалов, условия эксплуатации клеевых соединений (рабочая температура, действующие нагрузки, продолжительность эксплуатации, окружающая среда и другие факторы), условия, которые должны быть обеспечены в процессе склеивания, стоимость клея, а также его токсичность, горючесть и т.д. Тип клея, конструкция изделия и технология склеивания – три тесно связанных между собой фактора [148].

Необходимым условием достижения максимальных прочности и долговечности клеевых соединений металлов является правильный выбор субстрата и клея. Выбранные для склеивания металлические субстраты должны быть гомогенны (в смысле макро- и микроструктуры), иметь соответствующие физико-механические свойства и оптимальные геометрические размеры. Разнородные субстраты должны как можно меньше различаться по таким свойствам, как модуль упругости и термический коэффициент расширения. Если этот принцип не может быть соблюден, необходимо выбрать такой клей, который снижает эти различия [149].

Решающее значение имеет поверхностная обработка металлов перед склеиванием. Однако в этой области остается еще много невыясненных вопросов. Например, влияние шероховатости, результатом которого должно быть механическое заклинивание клея, не полностью объяснено.

При выборе клея необходимо учитывать совместимость субстрата и клея. В случае металлов это означает, что клей не должен вызывать коррозию металлов, а наполнитель не должен образовывать с металлическим субстратом гальваническую пару.

Некоторые металлы ведут себя как ингибиторы реакций отверждения. В данном случае надо выбрать клей, на отверждение которого металл не влияет.

Металлы, как правило, хорошие проводники тепла. Поэтому клеи, которые под действием тепла существенно меняют свои свойства, можно использовать только в условиях, исключающих повышение температуры [150].

Известно, что клеевые соединения хорошо сопротивляются сдвигу, хуже – неравномерному отрыву и еще меньше – отслаиванию. Кроме того, клеевые соединения относительно плохо противостоят резким ударам. Это необходимо принимать во внимание при конструировании соединения, причем напряжения, вызывающие отдир, или удары должны приходиться на металлические части соединения. Наиболее подходят для этого конструкции с использованием различных усиливающих устройств.

Клеевые соединения в строительных конструкциях часто эксплуатируются в условиях воздействия воды. От этих воздействий необходимо предохранить прежде всего чистую поверхность металла после ее подготовки перед склеиванием [151]. Поэтому склеивают, как правило, сразу же после проведения химической подготовки. Желательно, чтобы поверхность субстрата имела нейтральную реакцию и была сухой.

Некоторые клеевые соединения имеют низкую долговечность, так как отвержденный клей в условиях эксплуатации может гидролизиться или деструктурировать, быстро утрачивая клеящую способность. Другие клеи, через которые могут мигрировать агрессивные вещества, вызывают коррозию субстрата. В таком случае происходит деструкция клея под воздействием продуктов коррозии. Этого можно избежать, правильно выбрав клей, субстрат, изменив условия работы соединения и последовательно выполнив работы по подготовке к склеиванию строительных конструкций.

Авторами разработаны технологии соединения строительных конструкций путем заделки анкерных болтов [152], арматурных стержней и выпусков в бетон [153].

Одной из операций технологии заделки анкеров клеями является образование скважин различного диаметра в бетоне. Эта операция легко поддается механизации ручного труда за счет применения бурового или сверлильного оборудования, образования скважин в бетоне таким оборудованием позволяет снизить расходы ручного труда до 65 % при анкероустановочных работах.

В настоящее время наибольшее использование получил механический метод разрушения материала, при котором происходит непосредственное воздействие бурового инструмента на бетон [154].

По характеру воздействия на бетон механические методы делятся на вращательный, ударно-вращательный и вращательно-ударный. Вращательный метод реализован в пневмо- и электросверлильном оборудовании. Электро- и пневмосверлильными машинами можно образовывать скважины в любом пространственном положении специальными сверлами и бурами диаметром до 80 мм в бетонах различной прочности.

Для бурения скважин в бетоне и железобетоне используют различные буры и сверла с твердосплавными напайками и искусственными алмазами. Промышленность разных стран выпускает электро- и пневматические сверлилки, молотки и перфораторы, рабочие органы которых оснащены твердосплавными пластинами, позволяющими качественно бурить необходимые скважины для заделки арматурных стержней. Инструмент подбирают в зависимости от диаметра скважин, прочности (класса) бетона и насыщенности конструкций арматурой. Ударно-поворотное бурение благодаря большой энергии удара и малой площади контакта рабочего органа с материалом можно применять для бурения скважин в конструкциях из бетона любой прочности.

Виды бурильных инструментов и сверл для вышеуказанных перфораторов и верлилок приведены на рисунке 5.1 [155, 156].



Рисунок 5.1 – Бурильный инструмент и сверла для электрических и пневматических перфораторов и электрических сверлилок: а, б, в – твердосплавные буры для электрических перфораторов; г, д – сверла для электрических сверлилок; е – бур с твердосплавной пластиной для пневматических перфораторов

Пневматические и электрические перфораторы образуют группы, соответственно, ударно-вращательного и вращательно-ударного способов [157; 158]. Воздушные перфораторы образуют скважины в бетоне любой прочности диаметром до 80 мм.

Для образования скважин в бетоне наиболее целесообразно применять машины вращательно-ударного и ударно-вращательного действия, поскольку бетон относится к материалам, хорошо разрушающимся при ударном воздействии.

При этом применительно к анкерным соединениям продолжают использовать ручные электрические перфораторы типа И-4207, И-4709, И-4712, поскольку большое количество анкерных болтов изготавливается из диаметром 8...12 мм, т. е. с учетом толщины клеевой прослойки 3 мм. Под них необходимо бурить скважины 12...18 мм, что находится в пределах технических возможностей указанных электроперфораторов. Масса их составляет 4...7,5 кг, что в 3...6 раз меньше, чем пневматических перфораторов, т.е. при бурении в горизонтальном положении они не требуют специальных поддерживающих устройств. В настоящее время в строительстве используется много новых современных высокопроизводительных электрических одно- и двухскоростных перфораторов и дрелей ударно-сверлильного действия. Известные фирмы BOSCH, HAMMERS, BREAKER, HILTI, CONAR и другие выпускают легкие и тяжелые электрические перфораторы и дрели [154-156].

Авторами проведены эксперименты по бурению скважин в бетоне [159]. Исследования выполняли для определения скорости бурения в зависимости от диаметра скважины, типов перфоратора и буров, а также класса (прочности) бетона. Для экспериментов использовали перфораторы фирмы BOSCH с электрическим приводом типа GBH 10DC, мощностью 1500 Вт и весом 10,8 кг, и типа GBH 5DCE, мощностью 950 Вт и весом 5,9 кг, с постоянным числом оборотов и различными диаметрами буров. Перфоратор GBH 10DC обладает большой производительностью при образовании скважин больших диаметров (38...80 мм) в бетонных и железобетонных элементах благодаря высокой технике ударного механизма в сочетании с системой SDS-тах фирмы BOSCH, имеет интегрированную защиту от пыли.

Для экспериментов использовали блоки, изготовленные из бетона класса С12/15, в которых бурили скважины. Диаметры скважин принимали исходя из наличия в комплекте перфораторов диаметров буров. При бурении скважин перфоратором GBH 10DC использовали буры диаметрами 38, 45, 52, 55, 65 и 80 мм. Проводили также экспериментальные исследования с перфо-

ратором типа GBH 5DCE с системой SDS-max, с постоянным числом оборотов при одном и том же классе бетона. Использованы диаметры буров: 24, 28, 32, 38 и 40 мм. Всего обоими перфораторами было выполнено по 11 серий испытаний, каждая из которых состояла из 12 скважин одного диаметра.

Результаты экспериментальных исследований скорости бурения скважин электроперфоратором типа GBH 10DC в бетоне класса C12/15 в зависимости от диаметра бура при постоянном числе оборотов приведены на рисунке 5.2,а. Опытные величины скорости бурения показаны на рисунке 5.2,а в виде точек. Путем статистической обработки измерений получена эмпирическая зависимость скорости бурения от диаметра бура d , мм:

$$V = 223,536 - 4,77d + 0,028d^2, \quad (5.1)$$

которая на рисунке показана в виде сплошной кривой. В этом случае коэффициент корреляции составил $R = 0,9981$.

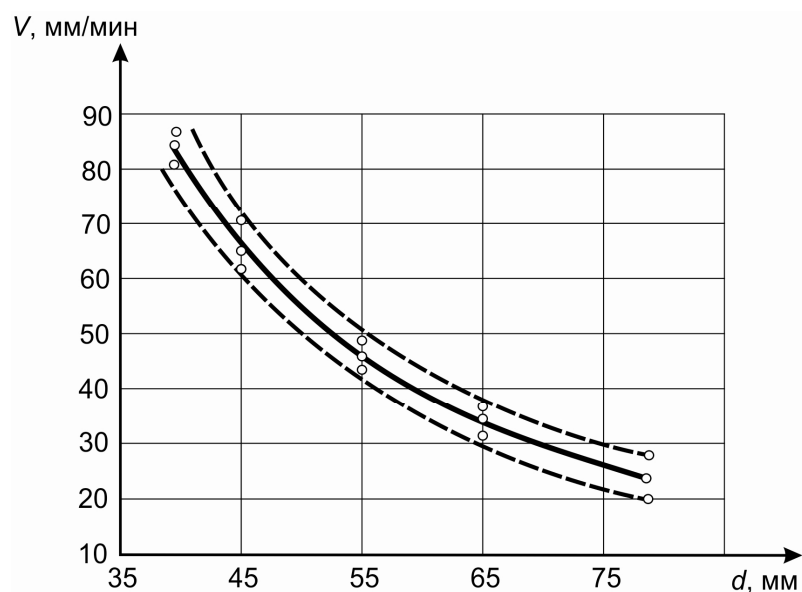
Анализ результатов экспериментов показал, что скорость бурения скважин во многом зависит от типа перфоратора и диаметра бура. Так, для образования скважины перфоратором GBH 10DC при диаметре бура 38 мм, скорость бурения в бетоне класса C12/15 в среднем составила 84 мм/мин, а при диаметре бура 80 мм – соответственно 23 мм/мин. Для образования скважин перфоратором типа GBH 5DCE при диаметре бура 24 мм и постоянном числе оборотов скорость бурения в бетоне класса C12/15 в среднем равнялась 95 мм/мин, а при диаметре бура 40 мм – соответственно 56 мм/мин.

Результаты экспериментальных исследований скорости бурения скважин электроперфоратором типа GBH 5DCE в бетоне класса C12/15 в зависимости от диаметра бура при постоянном числе оборотов приведены на рисунке 5.2,б. Опытные величины скорости бурения на рисунке 5.2,б показаны точками, которые удовлетворительно описываются кривой, построенной по эмпирической зависимости (2) скорости бурения от диаметра бура, полученной в результате статистической обработки данных испытаний:

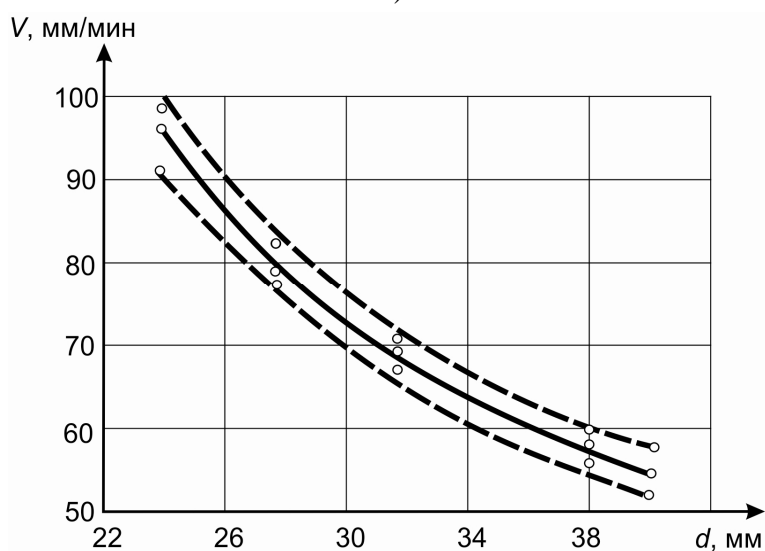
$$V = 257,959 - 9,472d + 0,111d^2. \quad (5.2)$$

В этом случае коэффициент корреляции $R = 0,8271$.

На рисунке 5.2 пунктирными линиями показаны доверительные интервалы. Сравнение величин скоростей бурения, вычисленных аналитически, с опытными величинами свидетельствует, что последние не выходят за границу доверительного интервала, а средние значения величины скорости бурения располагаются на сплошной кривой.



а)



б)

Рисунок 5.2 – Зависимость скорости бурения скважин от диаметра бура для перфораторов типа GBH 10DC (а) GBH 5DCE (б)

Экспериментами установлено, что с увеличением диаметра бура уменьшается коэффициент однородности по скорости бурения. Так, коэффициент однородности для диаметра бура $d_1 = 38$ мм (при использовании перфоратора типа GBH 10DC) составил $k_{1одн} = 0,9$; для $d_2 = 45$ мм – $k_{2одн} = 0,88$; для $d_3 = 52$ мм – $k_{3одн} = 0,86$; для $d_4 = 55$ мм – $k_{4одн} = 0,84$; для $d_5 = 65$ мм – $k_{5одн} = 0,82$; для $d_6 = 80$ мм – $k_{6одн} = 0,8$. При использовании перфоратора типа GBH 5DCE также подтверждается вывод, что с увеличением диаметра бура коэффициент однородности по скорости бурения при одном и том же классе бетона уменьшается, а именно: для бура диаметра $d_1 = 24$ мм он соста-

вил $k_{1одн} = 0,9$; для $d_2 = 28$ мм – $k_{2одн} = 0,88$; для $d_3 = 32$ мм – $k_{3одн} = 0,86$; для $d_4 = 38$ мм – $k_{4одн} = 0,85$; для $d_5 = 40$ мм – $k_{5одн} = 0,82$. Эти данные говорят о том, что увеличение диаметра бура (соответственно диаметра скважины) приводит к значительному росту времени, которое затрачивается на бурение скважины в бетоне.

В то же время сравнение экспериментальных данных показало, что на продолжительность и скорость бурения влияет тип перфоратора. Например, для перфоратора типа GBH 10DC сила удара в 3,33...2,83 раза выше, чем у перфоратора типа GBH 5DCE, а крутящий момент соответственно в 1,82 раза больше.

Влияние прочности бетона на скорость бурения определяли на массивах из бетона класса C8/10; C12/15; C16/20, C20/25 и C 30/35. Всего было проведено четыре серии (в зависимости от класса бетона), в каждой из которых бурилось по 12 скважин. При проведении экспериментов использовали перфоратор типа GBH 10DC с постоянным числом оборотов и буром диаметром 38 мм.

Опытные величины скорости бурения показаны на рисунке 5.3 в виде точек. В результате статистической обработки измерений получена эмпирическая зависимость (5.3) скорости бурения от класса бетона:

$$V = 146,6\sigma_b + 0,32\sigma_b^2 - 0,004\sigma_b^3. \quad (5.3)$$

Коэффициент корреляции в этом случае равен $R = 0,832$.

Сравнение величин скоростей бурения, вычисленных аналитически с опытными показало, что последние не выходят за пределы доверительного интервала, а средние значения величин скоростей бурения располагаются на одной кривой (рис. 5.3).

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что скорость бурения скважин в бетоне во многом зависит от его класса (прочности). Так, при образовании скважины в бетоне класса C8/10 буром $d38$ мм средняя скорость бурения составила 84 мм/мин, а для классов бетона C12/15; C 16/20; C20/25 и C30/35 – соответственно 70; 62, 53 и 56 мм/мин. Коэффициент однородности при этом увеличивается: 0,8; 0,84; 0,87; 0,9 и 0,92. Это объясняется тем, что чем выше класс бетона, тем больше его плотность и прочность и, соответственно, больше усилий необходимо затрачивать на бурение скважин.

На основании полученных данных определили коэффициент зависимости скорости бурения от класса бетона (k_I) (табл. 5.1).

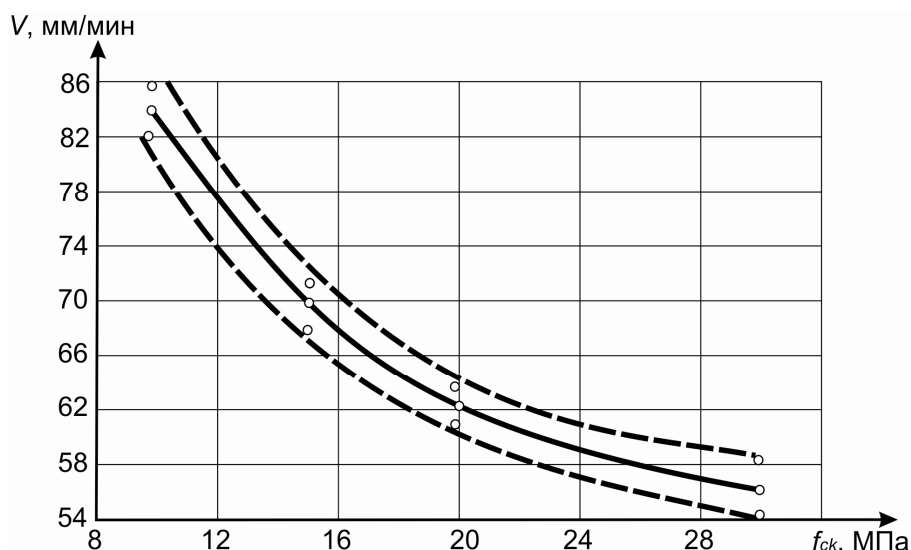


Рисунок 5.3 – Зависимость скорости бурения скважин от прочности бетона

Таблица 5.1 – Коэффициент зависимости скорости бурения скважин от класса бетона

Перфоратор типа GBH 10 DC с постоянным числом оборотов диаметр бура $d38$ мм	Класс бетона			
	B7,5	B12,5	B15	B25
Коэффициент k_1	1,35	1,12	1,0	0,90

Для определения влияния числа оборотов бура на скорость бурения проводили эксперименты при одном и том же классе бетона C12/15 и диаметре бура 38 мм. Всего провели четыре серии испытаний (при $n_1=120$, $n_2=150$, $n_3=200$ и $n_4=250$ 1/мин), в каждой из которых делали по 12 скважин. При проведении экспериментов использовали перфоратор типа GBH 10DC.

Опытные величины скорости бурения показаны на рисунке 5.4 в виде точек, которые удовлетворительно описываются кривой, построенной по эмпирической зависимости (5.4), полученной в результате статистической обработки результатов испытаний.

$$V = 80,541 - 0,046n + 0,0006356n^2, \quad (5.4)$$

где n – число оборотов (ударов) бура, 1/мин.

Коэффициент корреляции в этом случае составил $R = 0,8263$.

На рисунке 5.4 пунктирными линиями показан доверительный интервал. Сравнение величин скоростей бурения, вычисленных аналитически с опытными свидетельствует, что последние не выходят за пределы доверительного интервала, а средние значения скоростей располагаются или на

сплошной кривой, или вблизи нее. Опытными данными установлено, что на скорость бурения скважин в бетоне влияет число оборотов бура. Например, при бурении скважин $d38$ мм с числом оборотов бура 120; 150; 200; 250 1/мин средняя скорость бурения соответственно составила 84; 89; 97; 109 мм/мин. Следовательно, с увеличением числа оборотов при одних и тех же диаметрах бура и классе бетона значительно увеличивается скорость бурения при высоком коэффициенте однородности. При этом рост числа оборотов бура приводит к уменьшению нарушения сплошности бетона.

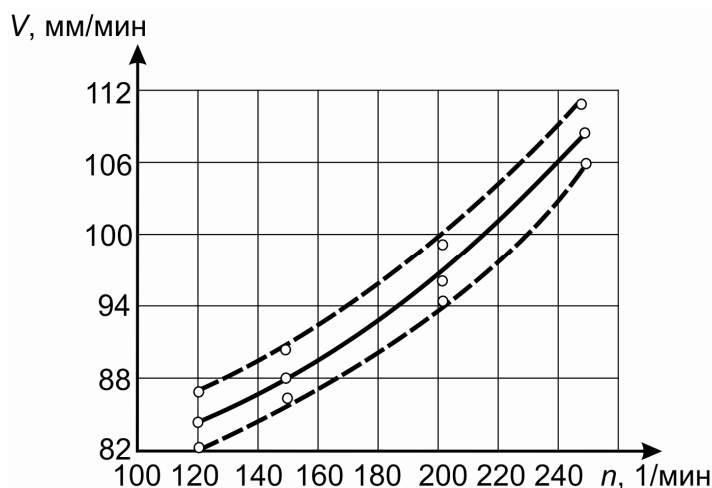


Рисунок 5.4 – Зависимость скорости бурения скважин от числа оборотов бура

Коэффициент зависимости скорости бурения от числа оборотов бура k_2 определяли на основании полученных данных.

Таблица 5.2 – Коэффициент зависимости скорости бурения от числа оборотов бура

Число оборотов			
120 1/мин	150 1/мин	200 1/мин	250 1/мин
$k_2 = 1$	$k_2 = 1,05$	$k_2 = 1,15$	$k_2 = 1,3$

Таким образом, на скорость бурения скважин в бетоне оказывают влияние диаметр бура, класс бетона, число оборотов бура и тип перфоратора. Установленные коэффициенты скорости бурения скважин в бетоне в зависимости от указанных выше факторов рекомендуется учитывать при выборе количества и типа современных электрических перфораторов. Оптимальный выбор бурового инструмента позволит максимально механизировать работы при образовании скважин в бетоне и в целом комплексно улучшить подготовительные операции технологии подготовки для склеивания строительных конструкций.

5.2 Конструирование клеевых соединений металлов и основные экспериментальные исследования напряженного состояния анкерных систем

5.2.1 Основные условия конструирования клеевых соединений металлов

При конструировании клеевых соединений металлов необходимо [160]:

- определить величину и вид нагрузки на всю конструкцию и особенно на клеевое соединение;
- определить продолжительность действия температуры, влажности, химических реагентов (и их концентрацию) и изменение свойств соединения под действием этих факторов;
- выбрать подходящий металлический субстрат;
- выбрать подходящий клей и в случае необходимости – адгезионный грунт, добавки;
- рассчитать размеры и остальные конструкционные параметры соединения с учетом резерва прочности (выраженного заданным коэффициентом безопасности);
- выбрать технологию склеивания: поверхностную обработку субстрата (в зависимости от его вида, размера и формы, а также требований, предъявляемых к качеству шва); способ нанесения клея (в зависимости от консистенции, жинеспособности, летучести, расхода, требований к оборудованию, возможностей автоматизации или механизации); при необходимости определяют и способы разбавления, перемешивания, вакуумирования; способы отверждения (температуру, давление, продолжительность, тип и количество катализатора, активаторов или ускорителей).

После этого на образцах устанавливают, достигнуты ли требуемые свойства соединений, а именно прочность в стандартных условиях, прочность в условиях эксплуатации и прочность спустя определенный срок работы в эксплуатируемых условиях с помощью ускоренных испытаний на старение.

На основе результатов испытаний можно изменить технологический процесс и заложить эти изменения в проект технологического процесса для серийного производства. Этот процесс должен включать описание технологической оснастки, параметров технологического оборудования для всех операций.

Затем необходимо теоретически обосновать технологию стыковки конструкционных элементов, иногда сопоставить с другими процессами с точки зрения технико-экономических показателей. Технические и технологические преимущества определяются экономией материалов, сокращением числа операций, отношением поставщик – заказчик. Экономическую оценку, как правило, проводят с помощью системы стоимостного анализа. При экономической оценке не следует забывать ни о затратах энергии, ни о рабочей силе (по квалификационному тарифу), ни о расходе и обеспечении материалами.

Поскольку в ряде случаев склеивание является обычной технологической операцией, для выбора материалов и клеев существуют таблицы и картотеки, содержащие все необходимые данные. Но поскольку склеивание строительных конструкций носит идеализированный характер, выбор материалов, расчет основных параметров соединения и оценка его свойств не может являться вопросом обычного опыта.

5.2.2 Экспериментальные исследования напряженного состояния клеевой анкеровки арматурных стержней серповидного профиля при кратковременном воздействии выдергивающего усилия

Полученное теоретическое решение по распределению напряжений в анкерном соединении на акриловом клее соответствует общей принятой расчетной схеме [161]. Однако окончательное суждение о соответствии реальной конструкции и принятой расчетной схемы можно сделать после проведения экспериментальных исследований. Ниже изложены экспериментальным исследованием распределения напряжений в заделанной части арматурного стержня в зависимости от глубины анкеровки.

Экспериментальные исследования проводились согласно рекомендациям [162-166] по схеме анкеровки, представленной на рисунке 5.5. Анкеровка арматурных стержней серповидного профиля при кратковременном воздействии выдергивающего усилия проводились для стальных стержней класса A500C.

Исследовалась прочность и деформативность клеевой анкеровки в зависимости от глубины заделки арматурного стержня в железобетонные образцы (рис. 5.5), которые изготавливались из бетона класса C12/15. В качестве акрилового клея применялся клей обычного состава и с модифицированным составом [118].

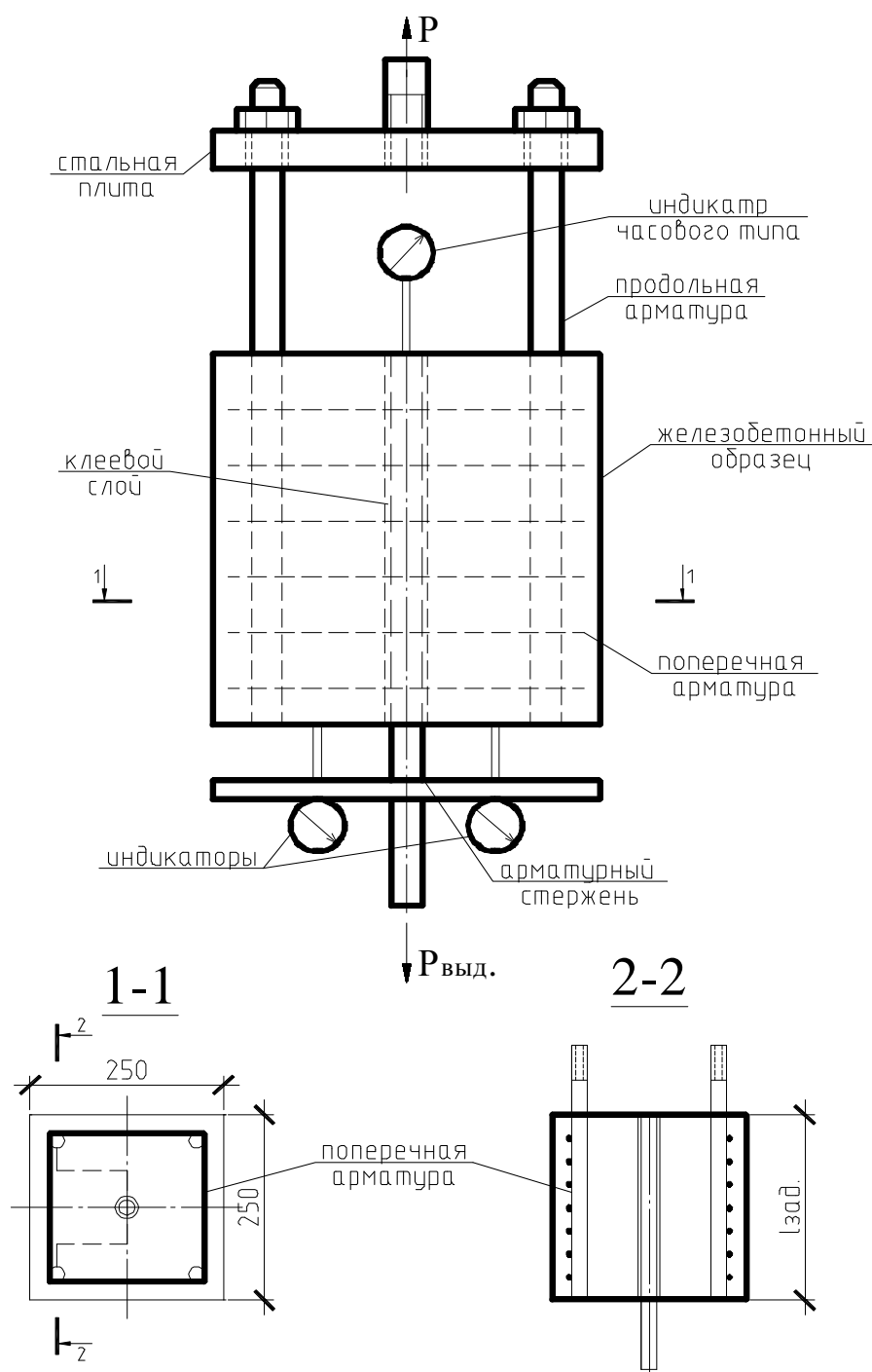


Рисунок 5.5 – Образец анкерного соединения в результате заделки арматурного стержня в железобетонный образец и схема испытаний на выдергивание

Продольное армирование железобетонных образцов осуществлялось исходя из предполагаемых величин разрушающих усилий анкерного соединения стальными стержнями $\varnothing 20$ A240С. Поперечное армирование производилось стержнями $\varnothing 10$ A240С. Арматура $\varnothing 10$ A240С для поперечного армирования была принята с учетом возникающих радиальных напряжений в бетоне.

Для каждого случая глубина заделки арматурных стержней изготавливали по 6 образцов анкерных соединений с $l_{\text{анк}} = 17,5d_s$ и $22,5d_s$. Всего было изготовлено две партии, каждая из которых состояла из 6 образцов. Испытания образцов анкерных соединений производили по схеме, приведенной на рисунке 5.5. Одновременно определяли деформативность клеевого анкера с помощью индикаторов с ценой деления 0,001 мм. Индикаторы устанавливались таким образом, чтобы возможно было замерять смещения $\Delta_{(0)}$ незагруженного и $\Delta_{(l)}$ загруженного концов заделанной части анкера. Стальная плита, через которую прикладывалась нагрузка к продольным стержням железобетонного образца принималась повышенной жесткости. Это предотвращало от возникновения в указанных стержнях, в месте его выхода из бетона, горизонтальных сдвигающих усилий.

На рисунке 5.6 представлен вид подготовленного к испытаниям образца в случае заделки анкера в железобетонную призму.

Для замера продольных деформаций при испытаниях образцов анкерных соединений на заделываемой в бетон части арматурного стержня наклеивались тензодатчики. Для этого на поверхности арматурного стержня в продольном направлении фрезеровался паз шириной 5 мм и глубиной 3 мм. Для контроля величины выдергивающего усилия на свободном конце арматурного стержня также в осевом направлении наклеивался тензодатчик.

Тензодатчики применялись типа ПКБ-200-20 с базой 20 мм и электрическим сопротивлением 200 Ом. Тарировку их проводили обычным путем с помощью балки равного сопротивления.

На рисунке 5.7 представлен арматурный стержень с наклеенными тензодатчиками.

Регистрацию показателей тензодатчиков производили с помощью цифрового измерителя деформаций типа ИДЦ-1.

Порядок проведения испытаний на прочность образцов клеевой анкеровки арматурных стержней приведен выше. При этом нагружения проводились ступенями со скоростью 15 кН/мин. после каждой ступени нагружения давалась выдержка 5-10 минут для возможности снятия отсчетов на тензостанции. Нагружение таким образом проводилось вплоть до разрушения соединения, которое происходило в результате разрыва арматурного стержня при напряжениях $\sigma_s \geq 608$ МПа.

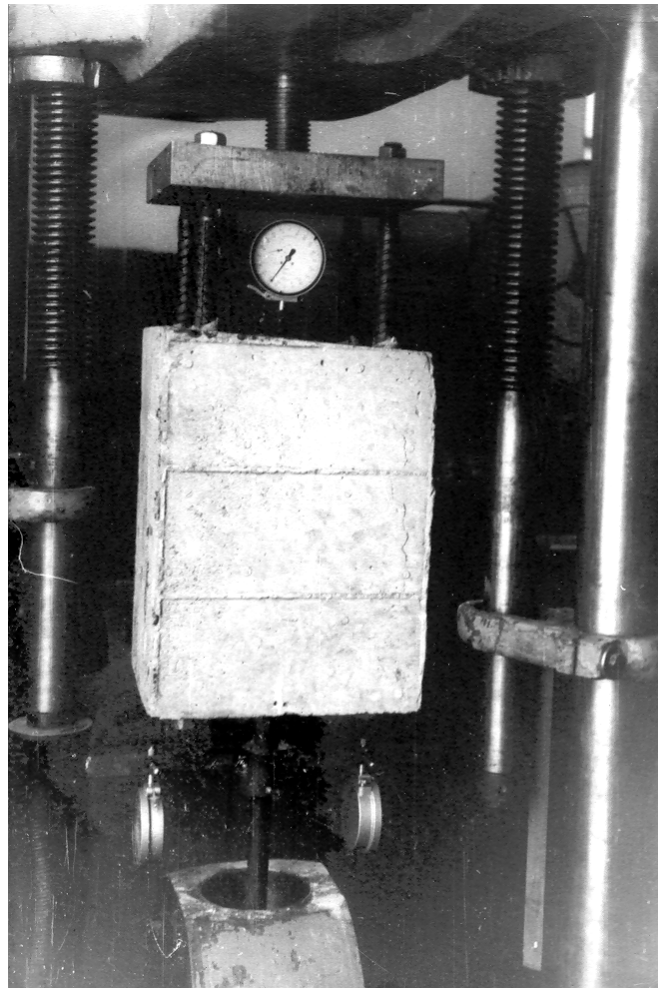


Рисунок 5.6 – Вид подготовленного к испытаниям образца анкерного болтового соединения в случае заделки анкера в железобетонную призму

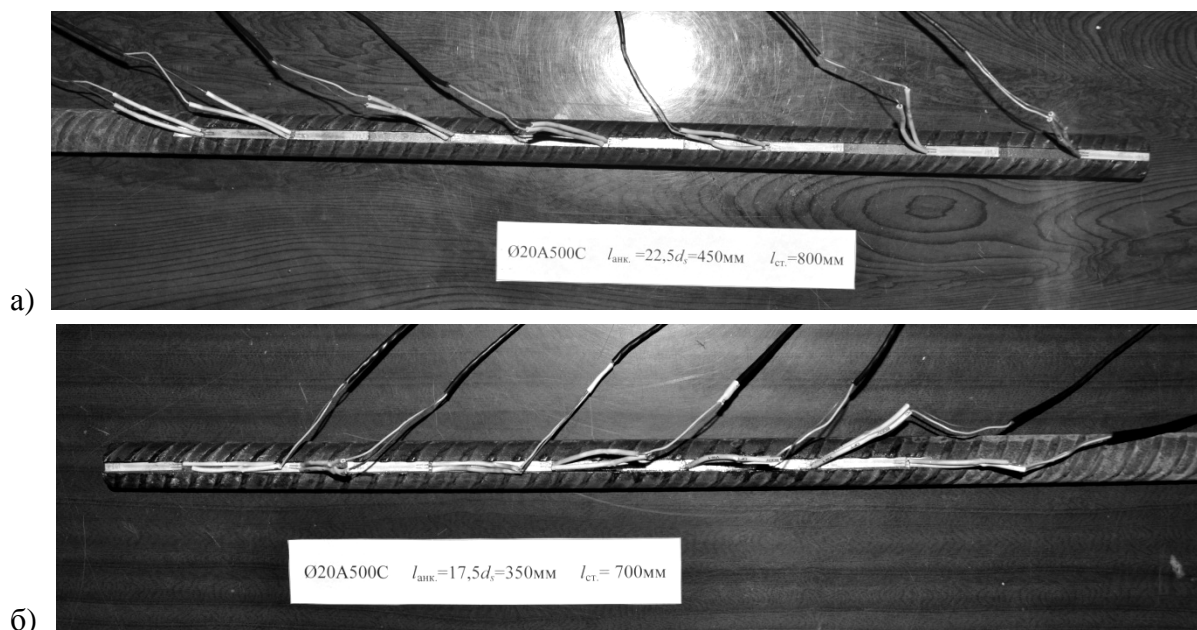


Рисунок 5.7 – Образцы арматурных стержней с тензодатчиками, наклеенными на поверхность паза: а) Ø20 A500C, $l_{анк.}=17,5d_s=350$ мм, $l_{ст.}=700$ мм;
б) Ø20 A500C, $l_{анк.}=22,5d_s=450$ мм, $l_{ст.}=800$ мм.

На рисунке 5.8 представлен график деформативности анкерных соединений (смещение загруженного и незагруженного концов анкера) с использованием серповидного арматурного проката класса А500С в зависимости от глубины заделки арматурных стержней $l_{анк}$ в бетон с помощью акриловых клеев различных составов на расстоянии 125мм от обреза бетонного блока. Деформативность клеевого анкера аналогична его деформативности определенных в работе [165].

Анализ этого графика показал следующее. При глубине заделки стержня $l_{анк.} = 17,5d_s$ разрушение анкерных соединений происходило при $\sigma_s = 635$ МПа. Разрушение анкерных соединений при $l_{анк.} = 17,5d_s$ происходило в результате разрыва арматурного стержня с образования конуса выкола бетона вокруг клеевой обоймы. Смещений незагруженного Δ_0 конца анкера наблюдались при $\sigma_s \geq 261$ МПа.

Разрушение анкерных соединений при $l_{анк.} = 22,5d_s$ происходило в результате разрыва арматурного стержня без образования конуса выкола бетона вокруг клеевой обоймы. В момент разрушения анкерных соединений средние значения нормальных осевых растягивающих напряжений на загруженном конце анкера Δ_l были равны $\sigma_s \approx 678$ МПа, то есть выше предела прочности арматурного стержня при растяжении. Смещений незагруженного Δ_0 конца анкера наблюдались при $\sigma_s \geq 370$ МПа.

Смещения загруженного Δ_l конца анкера имели больше значения для первого случая $l_{анк} = 17,5d_s$, чем для второго $l_{анк} = 22,5d_s$ при одинаковых значениях σ_s . Смещения Δ_0 и Δ_l носят линейный характер: Δ_0 – до $\sigma_s = 510$ МПа; Δ_l – до $\sigma_s = 610$ МПа.

Показания тензометрирования, полученные при проведении эксперимента, подвергались обработке с помощью методов математической статистики [111; 167-170].

При исследовании напряженно-деформированного состояния анкерного соединения максимальная нагрузка P_N , при которой можно было снять показания с тензодатчиков, разбивалась на ряд значений P_i . Этапы нагружения, составили $\Delta P_i = 20$ кН, или:

$$\Delta P_i = \frac{P_N}{N}, \quad (5.5)$$

где $N = 9$ – количество этапов нагружения.

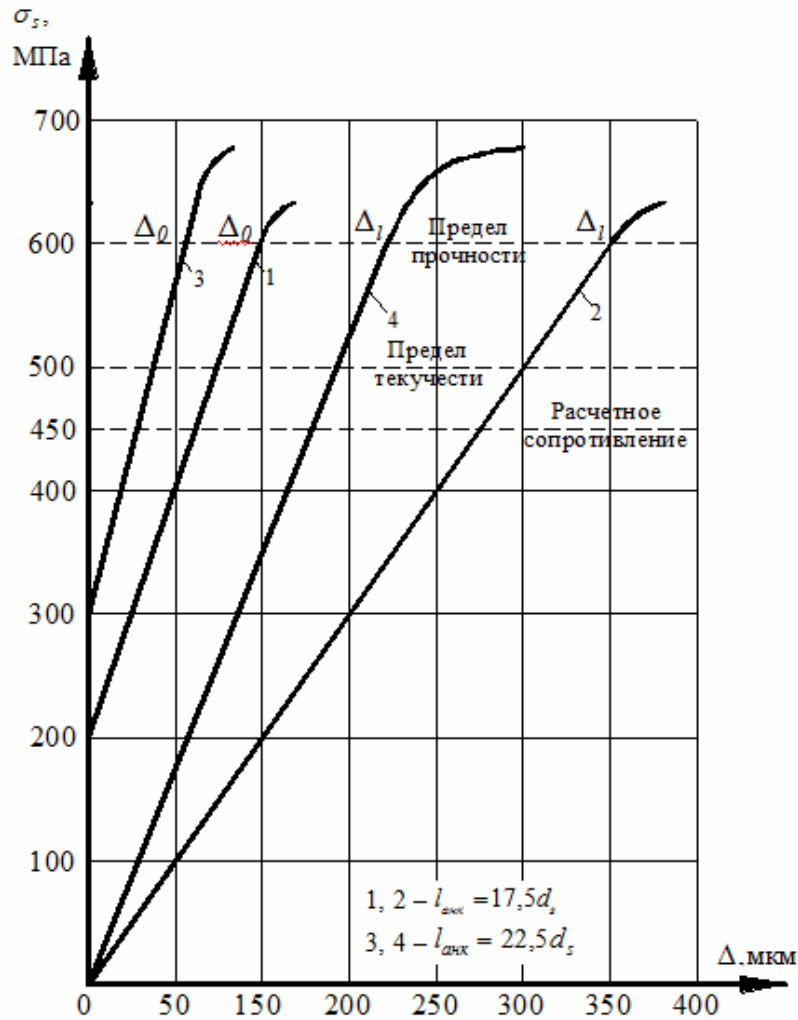


Рисунок 5.8 – График смещений незагруженного Δ_0 и загруженного Δ_1 концов анкера $d_s = 20$ A500C в зависимости от глубины заделки

Величина нагрузки на i -том этапе нагружения определяется как:

$$P_i = \Delta P_i \cdot i; \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (5.6)$$

На каждом этапе нагружения производились замеры показаний тензодатчиков e_i , по которым определялись значения относительных удлинений и перемещений в месте установки тензодатчика при изменении нагрузки от P_i до P_N .

Систематические (инструментальные) погрешности примененной аппаратуры (ИДЦ-1 согласно паспортным данным имеет погрешность на замер до 1%) незначительны. Тогда замеренное значение:

$$e_i = n(P_i) + \delta_i; \quad i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (5.7)$$

где δ_i – случайные погрешности измерений, математическое ожидание которых $M_{\delta_i} = 0$.

Задача статистической обработки состоит в отыскании зависимости $\tilde{n}(P_i)$ по величине e_i , содержащей неизвестные случайные погрешности δ_i . В общем

случае неизвестны вид зависимости (5.7) и ее параметры. Поэтому определим приближенную аппроксимирующую функцию $\tilde{n}(P_i)$. В работе А. И. Макеева [168] в качестве аппроксимирующей функции предлагается обобщенный многочлен вида:

$$n(P_i) = \sum_{k=1}^n \alpha_k \cdot y_{ki} \cdot (P_i), \quad (5.8)$$

где α_k – коэффициент многочленов ;

y_k – функция системы Чебышева.

Таким образом, при обработке результатов необходимо установить соответствие принятой зависимости (5.8) измеренным величинам и подобрать такие значения коэффициентов α_k , чтобы при этом получить значение функции $\tilde{n}(P_i)$ наилучшим образом удовлетворяющее результатам измерений. Иными словами, коэффициенты α_k должны быть выбраны таким образом, чтобы аппроксимирующая функция $\tilde{n}(P_i)$ являлась наиболее вероятной.

Характер зависимости (5.8) для нашего случая лучшим образом записывается следующим выражением:

$$\tilde{n}(P_i) = \alpha_1 + \alpha_2 P_i. \quad (5.9)$$

Коэффициенты α_1 и α_2 определяются по выражению [168]:

$$\alpha_1 = \frac{2}{(N^2 - 1)N} \cdot \sum_{k=1}^n [(2N + 1) - 3i] \cdot e_i; \quad (5.10)$$

$$\alpha_2 = \frac{2}{(N^2 - 1)N} \cdot \sum_{k=1}^n [2i \cdot (N + 1)] \cdot e_i; \quad (5.11)$$

Аппроксимирующая функция (4.5) наилучшим образом приближается к искомой, так как ее параметры (4.6) и (4.7) найдены по способу наименьших квадратов, а искомая функция $\tilde{n}(P_i)$ задана рядом своих значений e_i (5.7).

Относительное удлинение в месте установки датчиков при изменении нагрузки от $P = 0$ до $P_i = P_N$ находим по выражению:

$$\varepsilon(P_i) = C_R \cdot \tilde{n}(P_i), \quad (5.12)$$

где C_R – цена деления измерительного прибора в единицах относительного измерения, сопротивления, определенная в результате тарирования тензодатчиков, в нашем случае $C_R = 10^{-5}$.

Определив таким образом относительное удлинение в местах установки датчиков на арматурный стержень по известному выражению:

$$\sigma_{sz}(P_i) = \varepsilon_{sz}(P_i) \cdot E_s = C_R \cdot \tilde{n}(P_i) \cdot E_s, \quad (5.13)$$

определяем нормальные осевые напряжения в анкере.

На графике (рис. 5.9, 5.10) показаны аппроксимирующие прямые, построенные согласно выражению (5.13) и представляющие нормальные растягивающие осевые напряжения $\sigma_{sz1}(P_i) \dots \sigma_{sz7}(P_i)$. Эти выражения возникают в местах установки тензодатчиков в точках 1...7 при заделке арматурного стержня в бетон на глубину $l_{анк.} = 17,5d_s = 35\text{ см}$ и $l_{анк.} = 22,5d_s = 45\text{ см}$.

Для оценки точности и надежности результатов обработки было использовано понятие о доверительном интервале [171]. В качестве примера приведены доверительные интегралы для аппроксимирующих прямых $\sigma_{sz1}(P_i)$ (рис. 4.7а) и $\sigma_{sz7}(P_i)$ (рис. 5.11,б), построенных по замерам датчиков 4 и 7, установленных на арматурном стержне, заделанном в бетон на глубину $l_{анк.} = 35\text{ см}$. Доверительный интервал строился согласно выражению [171]:

$$d[\sigma_{sz}(P_i)] = \pm \gamma_p \cdot S \sqrt{\frac{2(2N^2 + 3N + 1) - 6(N + 1 - i)}{N(N^2 - 1)}} \cdot C_R \cdot E_s, \quad (5.14)$$

В выражении (5.14) величина γ_p определяется по t – распределению Стьюдента [172] и зависит от надежности p и числа степеней свободы:

$$k = N - 2 = 9 - 2 = 7. \quad (5.15)$$

Для нашего случая $\gamma_p = 4,604$ при надежности $p = 92\%$.

Среднеквадратичное отклонение S , характеризующее разброс непосредственных замеров e_i от аппроксимирующей функции (5.9), находится по выражению:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (e_i - \alpha_1 - i\alpha_2)^2}{N - 2}. \quad (5.16)$$

В результате проведенных расчетов на рисунке 5.11 представлены аппроксимирующие прямые $\sigma_{sz4}(P_i)$ и $\sigma_{sz7}(P_i)$ и нанесены доверительные интервалы, вычисленные по выражению (5.14).

Экспериментальные точки, полученные в результате замеров, укладываются в доверительном интервале. Поэтому можно утверждать, что степень аппроксимирующего полинома подобрана удачно, то есть методические погрешности обработки, связанные с характером исследуемой функции, отсутствуют.

На основании выше указанных графиков (рис. 5.9, 5.10) построены эпюры распределения нормальных осевых напряжений по длине заделанной в бетон части анкера в зависимости от глубины заделки его и величины приложенного выдергивающего усилия (рис. 5.12).

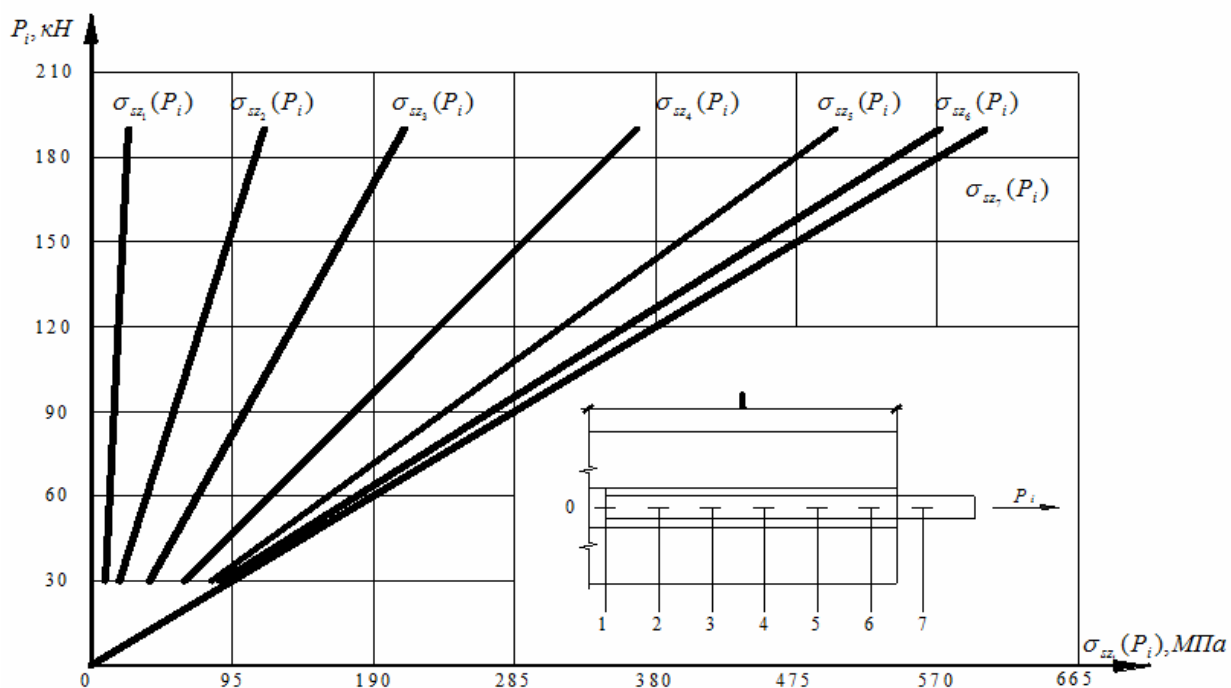


Рисунок 5.9 – Аппроксимирующие прямые $\sigma_{sz1}(P_i) \dots \sigma_{sz7}(P_i)$, представляющие нормальные растягивающие осевые напряжения в арматурном стержне в местах установки тензодатчиков при $l_{анк.} = 17,5d_s = 35$ см

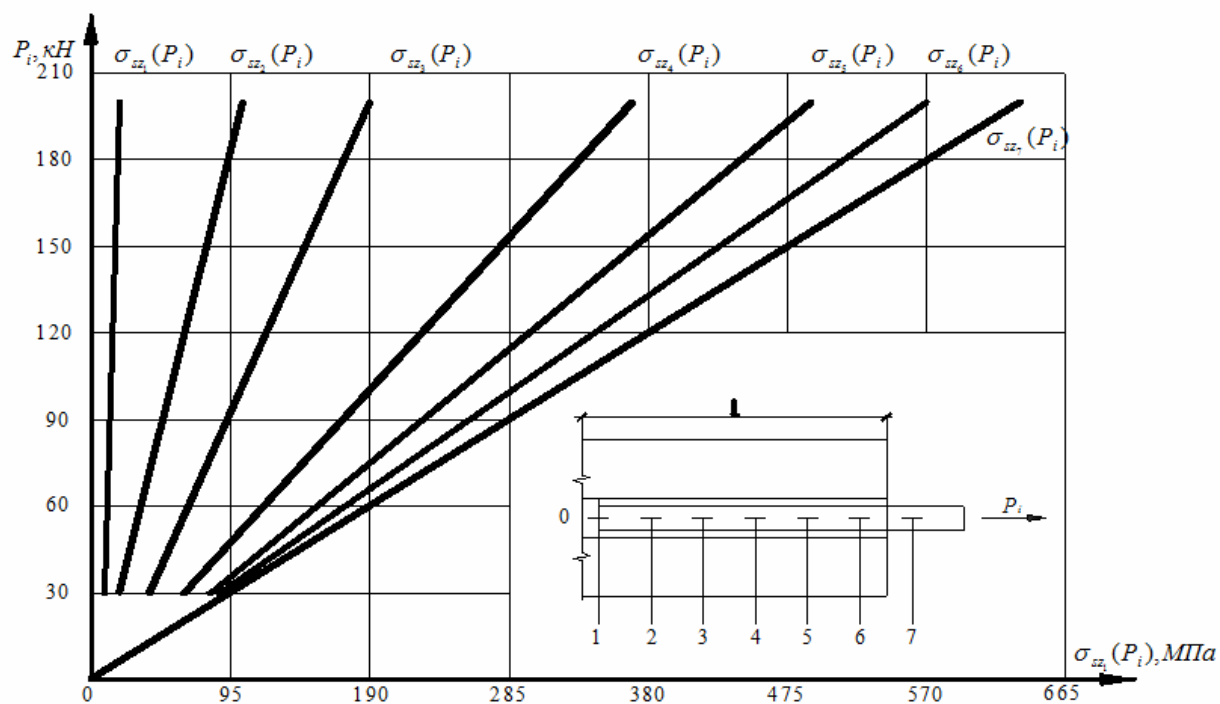


Рисунок 5.10 – Аппроксимирующие прямые $\sigma_{sz1}(P_i) \dots \sigma_{sz7}(P_i)$, представляющие нормальные растягивающие осевые напряжения в арматурном стержне в местах установки тензодатчиков при $l_{анк.} = 22,5d_s = 45$ см

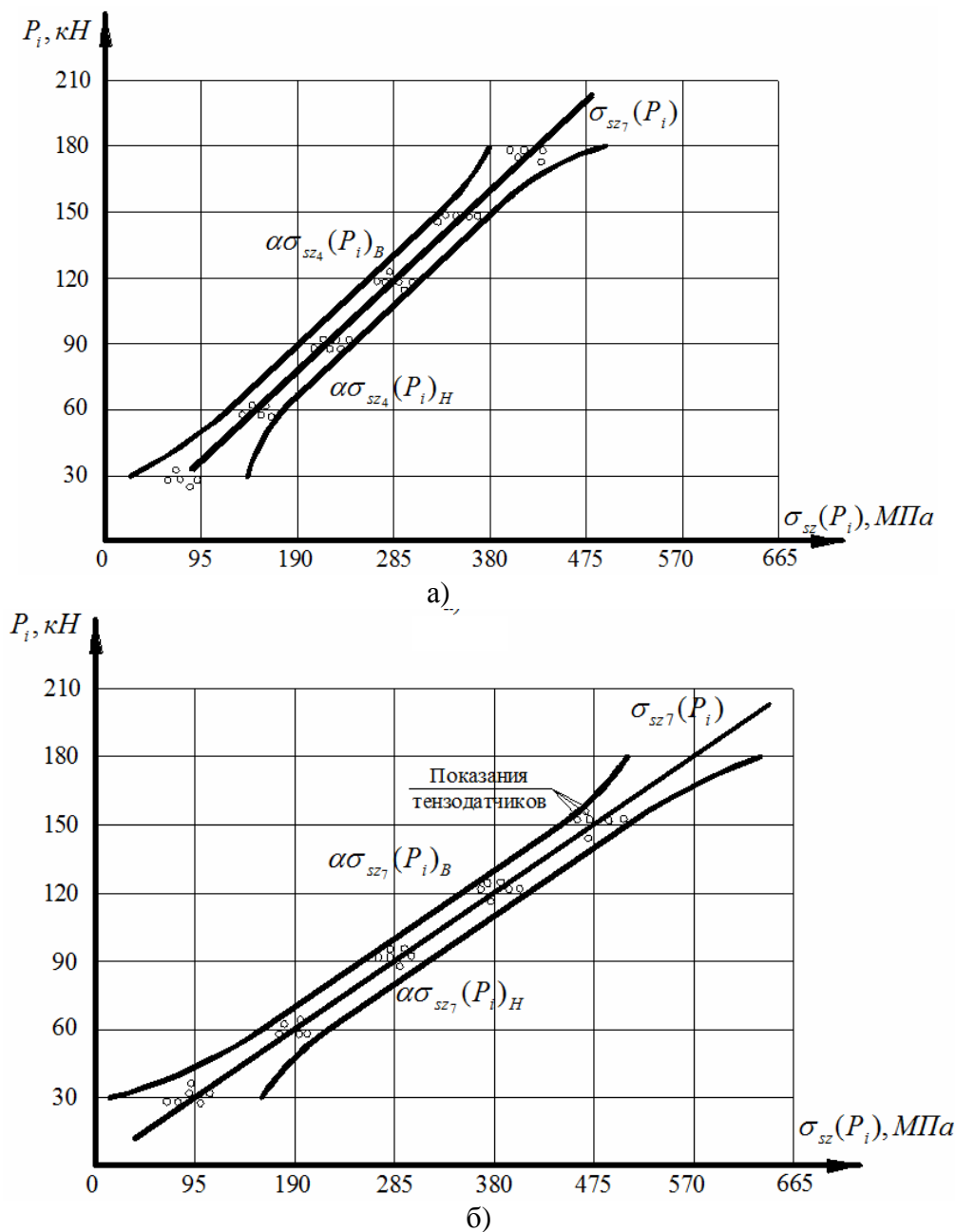
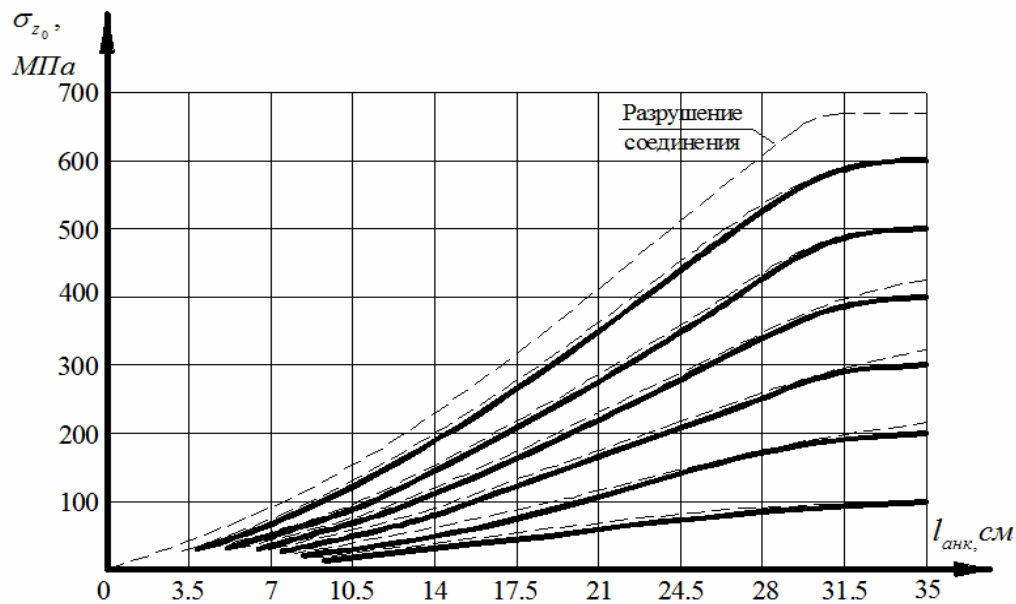


Рисунок 5.11 – Доверительные полосы для аппроксимирующих прямых $\sigma_{sz4}(P_i)$ и $\sigma_{sz7}(P_i)$ при заделке арматурного стержня в железобетонную призму на глубину $l_{анк.} = 17,5d_s = 35$ см

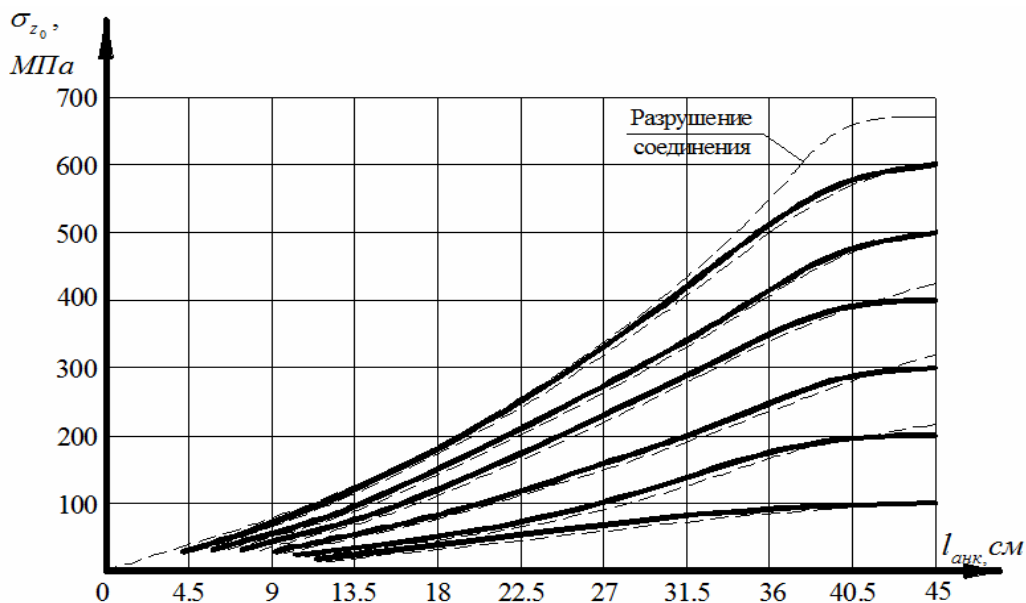
Для сравнения распределения нормальных осевых напряжений, полученных расчетом и экспериментом, на эпюрах (рис. 5.12) расчетные напряжения нанесены сплошными линиями, а экспериментальные – пунктирными.

По эпюрам распределения нормальных осевых напряжений в анкере, полученным в результате проведения эксперимента, определены касательные напряжения на контакте клей-анкер τ_{krz}^I (рис. 5.13, пунктирные линии). Они получены из условия равновесия нормальных осевых напряжений σ_{sz} , возникающих в поперечном сечении заделанной в бетон части арматурного стержня

ня, при выдергивании его из бетона, и касательных напряжений на его поверхности: 1 – при $l_{анк.} = 17,5$ см, $d_s = 35$ см и 2 – при $l_{анк.} = 22,5$ см, $d_s = 45$ см.



а)



б)

Рисунок 5.12 – Распределение нормальных осевых напряжений в арматурном стержне при заделке его в железобетонную призму на глубину $l_{анк.} = 17,5d_s = 35$ см (а) и $l_{анк.} = 22,5d_s = 45$ см (б) (сплошные линии – расчетные кривые, пунктирные – экспериментальные)

Далее проведем сопоставление теоретических и экспериментальных данных. Для анализа совпадения теоретических и экспериментальных результатов было использовано понятие о доверительном интервале. Для примера построены доверительный интервал при $P_i = 116,2$ кН для эпюры распределения нормальных осевых напряжений $\sigma_{sz}(P_i)$ в арматурном стержне

в местах установки датчиков в точках 1...7 (рис. 5.9, 5.10) при заделке арматурного стержня в бетон на глубину $l_{анк.} = 22,5$ см. По выражению (5.13) определяются доверительные интервалы для $d\sigma_{sz}$ ($P_i = 116,2$ кН) в каждой точке и откладываются по обе стороны от экспериментальной кривой (рис. 5.14, пунктирные линии). А затем наносится расчетная кривая σ_{sz} (сплошная линия).

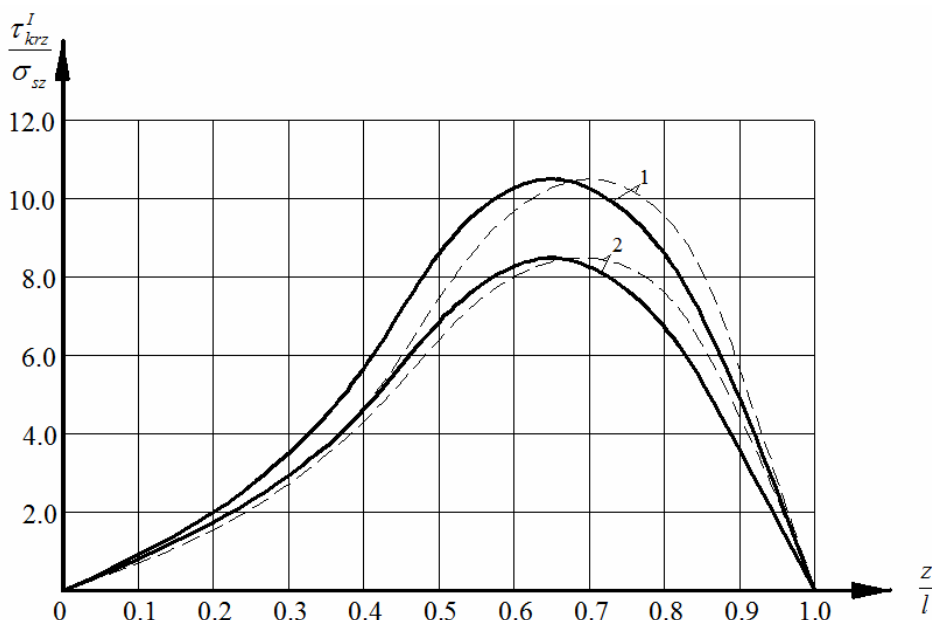


Рисунок 5.13 – Распределение касательных напряжений на контакте клей-анкер (сплошные линии – расчетные, пунктирные – экспериментальные) в зависимости от глубины заделки арматурного стержня l : 1 – при $l_{анк} = 17,5d_s = 35$ см; 2 – при $l_{анк} = 22,5 d_s = 45$ см

На рисунке 5.14 представлены расположения кривых соответственно $d\sigma_{sz}$ ($P_i = 116,2$ кН), ограничивающие доверительные интервалы, а также экспериментальные и теоретические кривые. Из этих графиков видно, что исследуемые кривые лежат в доверительном интервале. Это свидетельствует о том, что принятая расчетная схема, математические выводы, используемые при решении задачи, удовлетворительны для практической цели, соответствуют реальным условиям работы анкерного соединения.

Рассмотрим пример расчета клеевой анкеровки арматурного стержня серповидного профиля класса А500С.

Получение решения задачи про напряженно-деформированное состояние анкерного соединения на акриловых клеях позволяет найти напряжения и деформации в любой его точке.

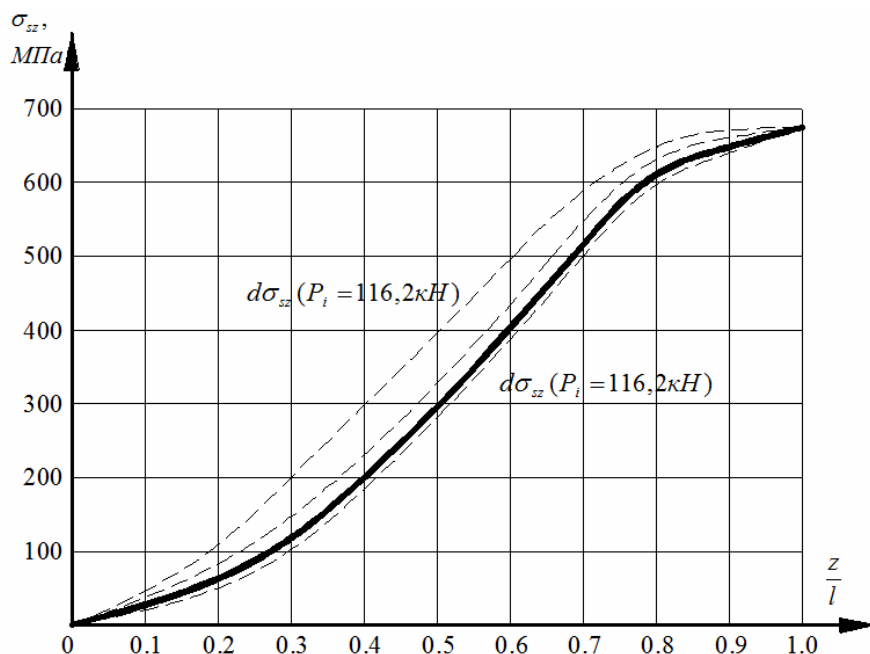


Рисунок 5.14 – Доверительный интервал для экспериментальной эпюры $d\sigma_{zz}$ ($P_i = 116,2$ кН)

Максимальные значения касательных напряжений τ_{rz} , нормальных осевых σ_z , радиальных σ_r и окружных σ_θ напряжений в соединении определяли по формуле:

$$\tau(\sigma) = R_s \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4, \quad (5.17)$$

где R_s – расчетное напряжение в анкерном стержне, МПа;

k_1, k_2, k_3, k_4 – коэффициенты, что учитывают физико-механические характеристики акрилового клея и геометрические характеристики анкерного соединения (табл. 5.2).

Чтобы определить напряжения в наиболее опасных точках соединения, необходимо сначала знать значения $l_1 = \frac{l_{\text{анк}}}{r_2}$ и $l_2 = \frac{l_{\text{анк}}}{r_3}$ при глубине заделки арматурного стержня $l_{\text{анк.}} = 17,5d_s$ и $l_{\text{анк.}} = 22,5d_s$.

Пример расчета анкерного соединения. Арматурный стержень диаметром $d_s = 2$ см класса А500С закладывают в бетон класса С12/15 на глубину $l_{\text{анк.}} = 17,5d_s$ и $l_{\text{анк.}} = 22,5d_s$ с помощью акрилового клея с модулем упругости $E(t) = 0,878 \times 10^4$ МПа. Толщина клеевого слоя $\delta_k = 1$ см, бетонной оболочки $\delta_c = 3,5$ см. Расчетная нагрузка на анкер согласно ДСТУ 3760:2006 $R_s = 450$ МПа.

$$r_1 = r_s = 1 \text{ см};$$

$$r_2 = r_s + \delta_k = 1 + 1 = 2 \text{ см};$$

$$r_3 = r_s + \delta_k + \delta_c = 1 + 1 + 3,5 = 5,5 \text{ см}.$$

Рассчитываем геометрические характеристики анкерного соединения для $l_{\text{анк.}} = 17,5d_s$: $d_s = 17,5 \times 2,0 = 35$ см

$$l_0 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_1} = \frac{35}{1} = 35 \text{ см}; \quad l_2 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_3} = \frac{35}{2} = 17,5 \text{ см}; \quad l_3 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_3} = \frac{35}{5,5} = 6,36 \text{ см}$$

для $l_{\text{анк.}} = 22,5d_s$: $d_s = 22,5 \times 2,0 = 45$ см

$$l_0 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_1} = \frac{45}{1} = 45 \text{ см}; \quad l_2 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_3} = \frac{45}{2} = 22,5 \text{ см}; \quad l_3 = \frac{l_{\text{анк.}}}{r_3} = \frac{45}{5,5} = 8,18 \text{ см.}$$

Максимальные значения напряжений в относительных величинах $E(t) = 0,878 \times 10^4$ МПа, коэффициенты k_1, k_2, k_3, k_4 в зависимости от $l_{\text{анк.}}, l_1, l_2$ – представлены в таблице 5.2.

k_1 – коэффициент, что учитывает напряжение в элементах анкерного соединения в зависимости от модуля упругости акрилового клея $E(t)$;

k_2 – поправочный коэффициент, который учитывает глубину заделки анкера $l_{\text{анк.}}$;

k_3 – значение поправочного коэффициента, который учитывает толщину клеевого слоя δ_k ;

k_4 – значение поправочного коэффициента, который учитывает толщину бетонной оболочки δ_c ;

для $l_{\text{анк.}} = 17,5d_s$ получаем:

$$\tau_{krz}^I = 450 \times 0,0558 \times 1 \times 1,01 \times 0,89 = 22,57 \text{ МПа};$$

$$\tau_{krz}^{II} = 450 \times 0,0265 \times 1 \times 1,08 \times 0,84 = 10,82 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^I = 450 \times 0,0180 \times 1 \times 1,12 \times 0,94 = 8,53 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^{II} = 450 \times 0,0095 \times 1 \times 1,15 \times 0,82 = 4,03 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{I \max} = 450 \times 0,0248 \times 1 \times 1,06 \times 0,93 = 11,00 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr \min}^I = - 450 \times 0,02788 \times 1 \times 1,10 \times 0,96 = - 13,25 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{II \max} = 450 \times 0,0048 \times 1 \times 1,12 \times 0,92 = 2,23 \text{ МПа.}$$

$$\sigma_{kr \min}^{II} = - 450 \times 0,0050 \times 1 \times 1,28 \times 0,98 = - 2,82 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{I \max} = 450 \times 0,0291 \times 1 \times 1,06 \times 0,96 = 13,33 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta \min}^I = - 450 \times 0,0219 \times 1 \times 1,07 \times 0,96 = - 10,12 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{II \max} = 450 \times 0,0028 \times 1 \times 1,16 \times 1,12 = 1,64 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta \min}^{II} = - 450 \times 0,0030 \times 1 \times 1,25 \times 1,03 = - 1,74 \text{ МПа};$$

Таблица 5.2 – Поправочные коэффициенты, учитывающие физико-механические характеристики акрилового клея и геометрические характеристики анкерного соединения

Вид напряжения	k_1	k_2		k_3	k_4
		$17,5d_s$	$22,5d_s$		
τ_{krz}^I	0,0558	1	0,84	1,01	0,89
τ_{krz}^{II}	0,0265	1	0,80	1,08	0,84
σ_{kz}^I	0,0180	1	0,94	1,12	0,94
σ_{kz}^{II}	0,0095	1	0,99	1,15	0,82
$\sigma_{kr}^{I \max}$	+0,0248	1	+0,97	+1,06	+0,93
$\sigma_{kr}^{I \min}$	-0,0278	-1	-0,98	-1,10	-0,96
$\sigma_{kr}^{II \max}$	+0,0048	1	+0,96	+1,12	+0,92
$\sigma_{kr}^{II \min}$	-0,0050	-1	-0,99	-1,28	-0,98
$\sigma_{k\theta}^{I \max}$	+0,0291	1	+0,95	+1,06	+0,96
$\sigma_{k\theta}^{I \min}$	-0,0219	-1	-1	-1,07	-0,96
$\sigma_{k\theta}^{II \max}$	+0,0028	1	+0,96	+1,16	+1,12
$\sigma_{k\theta}^{II \min}$	-0,0030	-1	-1	-1,25	-1,03

для $l_{анк.} = 22,5d_s$ получаем:

$$\tau_{krz}^I = 450 \times 0,0558 \times 0,84 \times 1,01 \times 0,89 = 18,96 \text{ МПа};$$

$$\tau_{krz}^{II} = 450 \times 0,0265 \times 0,80 \times 1,08 \times 0,84 = 8,66 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^I = 450 \times 0,0180 \times 0,94 \times 1,12 \times 0,94 = 8,02 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kz}^{II} = 450 \times 0,0095 \times 0,99 \times 1,15 \times 2,48 = 12,07 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{I \max} = 450 \times 0,0248 \times 0,97 \times 1,06 \times 0,93 = 10,67 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{I \min} = - 450 \times 0,0279 \times 0,98 \times 1,10 \times 0,96 = - 12,99 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{II \max} = 450 \times 0,0048 \times 0,96 \times 1,12 \times 0,92 = 2,14 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{kr}^{II \min} = - 450 \times 0,0050 \times 0,99 \times 1,28 \times 0,98 = - 2,79 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{I \max} = 450 \times 0,0291 \times 0,95 \times 1,06 \times 0,96 = 12,66 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{I \min} = - 450 \times 0,0219 \times 1 \times 1,07 \times 0,96 = - 10,12 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{II \max} = 450 \times 0,0028 \times 0,96 \times 1,16 \times 1,12 = 1,57 \text{ МПа};$$

$$\sigma_{k\theta}^{II \min} = - 450 \times 0,0030 \times 1 \times 1,25 \times 1,03 = - 1,74 \text{ МПа}.$$

Сравнив значение полученных напряжений с расчетными сопротивлениями материалов, которые образуют соединение, проверяем его.

Прочность на сдвиг и отрыв на контакте клей-металл (адгезионная прочность) для акриловых клеев соответственно $\tau_{кл.} = 27$ МПа и $\sigma = 14$ МПа [145]. Когезионная – при растяжении $\sigma_p = 20$ МПа, сжатию $\sigma_{сж.} = 60$ МПа [44; 47]. Расчетные характеристики бетона согласно [173] такие: $f_{cd} = 11,5$ МПа и $f_{ctk} = 2,5$ МПа. Полученные напряжения в клее и бетоне ниже расчетных. Радиальные растягивающие напряжения в бетоне превышают f_{ctk} , однако это происходит в месте выхода анкера в фундамент, поэтому эту часть фундамента армируют для восприятия растягивающих напряжений.

РАЗДЕЛ 6

АКРИЛОВЫЕ КЛЕИ В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

Применение пластмасс на основе акриловых полимеров для изготовления несущих элементов ограничено. Это объясняется низкими значениями модуля упругости пластмасс и обусловленной этим деформируемостью материалов [174; 175]. Более широко используются полимеры в качестве клеев для фиксации и соединения стыков конструктивных элементов, обладающих достаточной жесткостью при допустимом распределении несущей нагрузки [176; 177].

Полимерные клеи в строительстве в настоящее время используются в основном в трех направлениях: при проведении отделочных работ (покрытие полов, отделка стен и др.); при изготовлении строительных конструкций (ограждающие конструкции, кровля, гидроизоляция и т.д.); при монтаже санитарной техники и трубопроводов.

В большинстве случаев требования к прочности в строительстве ниже, чем в машиностроении и других отраслях. Вместе с тем, клеевые соединения в строительстве должны служить не менее 50 лет, быть нетоксичными при эксплуатации, иметь сравнительно низкую стоимость.

6.1 Применение акриловых клеев для анкерноустойчивых строительных конструкций

Как за рубежом, так и в Украине накоплен большой опыт применения клеевой анкеровки арматурных стержней для анкероустановочных работ при реконструкции, ремонте и усилении бетонных и железобетонных конструкций. Преимущества такой анкеровки заключается в следующем:

- снижаются сроки ремонта и реконструкции зданий и сооружений;
- уменьшается энерго – и материалоемкость работ;
- снижается стоимость и трудоемкость работ;
- возможность установки арматурных стержней в разных погодных условиях;
- в некоторых случаях этот метод является практически единственно возможным (например: изменение толщины фундамента на небольшую величину при значительных увеличениях нагрузок);
- простота, надежность и высокая технологичность производства работ;
- возможность прикладывать проектные нагрузки на реконструируемые

и усиленные конструкции и участки через 6-24 часа, а не 72 часа как для конструкций усиленных обычным способом;

- крепление арматурных стержней в существующих бетонных и железобетонных конструкциях с использованием акрилового клея является экономически оправданным и наиболее прогрессивным;

- акриловый клей малокомпонентен, прост и надежен в приготовлении. Завод-изготовитель поставляет компоненты клея в комплекте, что облегчает организацию обеспечения анкероустановочных работ;

- акриловый клей является экологически безопасным веществом и не оказывает никаких воздействий на человека и окружающую среду.

Способ закрепления арматурных стержней с помощью жесткой цементно-песчанной смеси (виброзачеканка) позволяет производить нагружение анкерного устройства через трое суток [178; 179]. Недостатком виброзачеканки является необходимость использования специального механизма для уплотнения смеси, многокомпонентность и сложность ее приготовления, довольно высокая трудоемкость. Поэтому крепление арматурных стержней на существующих бетонных или железобетонных конструкциях с помощью эпоксидных, силоксановых и особенно акриловых клеев является наиболее прогрессивным, экономичным и менее трудоемким.

Для подтверждения вышеперечисленных преимуществ метода анкеровки арматурных стержней Ø20 А500С и Ø25 А500С с закреплением их в теле бетона акриловым клеем были проведены опытно-промышленные внедрения на 2-х объектах.

I объект – реконструкция котельной в г. Мелитополе.

Главной и основной целью реконструкции котельной была замена котла устаревшей модификации на газовый котел нового образца марки ДЕВ-4-14-ГМ-О. Под проектируемый котел необходимо было выполнить реконструкцию существующего фундамента. Для определения физического состояния фундамента и объемов предполагаемых работ было произведено обследование данного конструктивного элемента. Обследованием установлено:

- существующий фундамент имеет сложную конфигурацию с максимальными геометрическими размерами в плане 5,4 × 3,6 (м). Глубина заложения составляет – 3,6 м. (рис. 6.1);

- тело бетона фундамента находится в хорошем состоянии и требует косметического ремонта;

- проектируемый газовый котел марки ДЕВ-4-14ГМ-О имеет следующие параметры: длина котла – 6820мм, ширина котла – 4300 мм, высота

котла – 5050 мм, теплопроизводительность – 2,9 МВт.

Таким образом, исходя из габаритных размеров газового котла, необходимо изменить конфигурацию уже существующего фундамента с увеличением его геометрических размеров и обеспечить необходимую несущую способность возводимых участков.

План реконструируемого фундамента представлен на рисунке 6.1. Его геометрические размеры должны были составлять 7300мм × 4800 мм. Глубину заложения фундамента оставалась прежней.

Цель опытно-промышленного внедрения заключалась в изменении конфигурации фундамента и его размеров путем соединения существующего тела бетона со свежееуложенным бетоном при помощи клеевой анкеровки арматурных стержней. При этом сохраняется объем существующего фундамента – $V = 83,1 \text{ м}^3$.

Технологическая последовательность операций при реконструкции фундамента:

- 1) отрывка траншеи по периметру фундамента на глубину – 3,6 м;
- 2) подготовка поверхности существующего фундамента: очистка от пыли и грязи, отбивка отслоившихся участков бетона;
- 3) разметка мест под шпury. При разметке шпуров расстояние арматуры до грани фундамента и между стержнями должно быть не менее $5d_s$ устанавливаемых стержней (Ø20 и Ø25 мм) и равна $25 \times 5 = 125 \text{ мм}$.

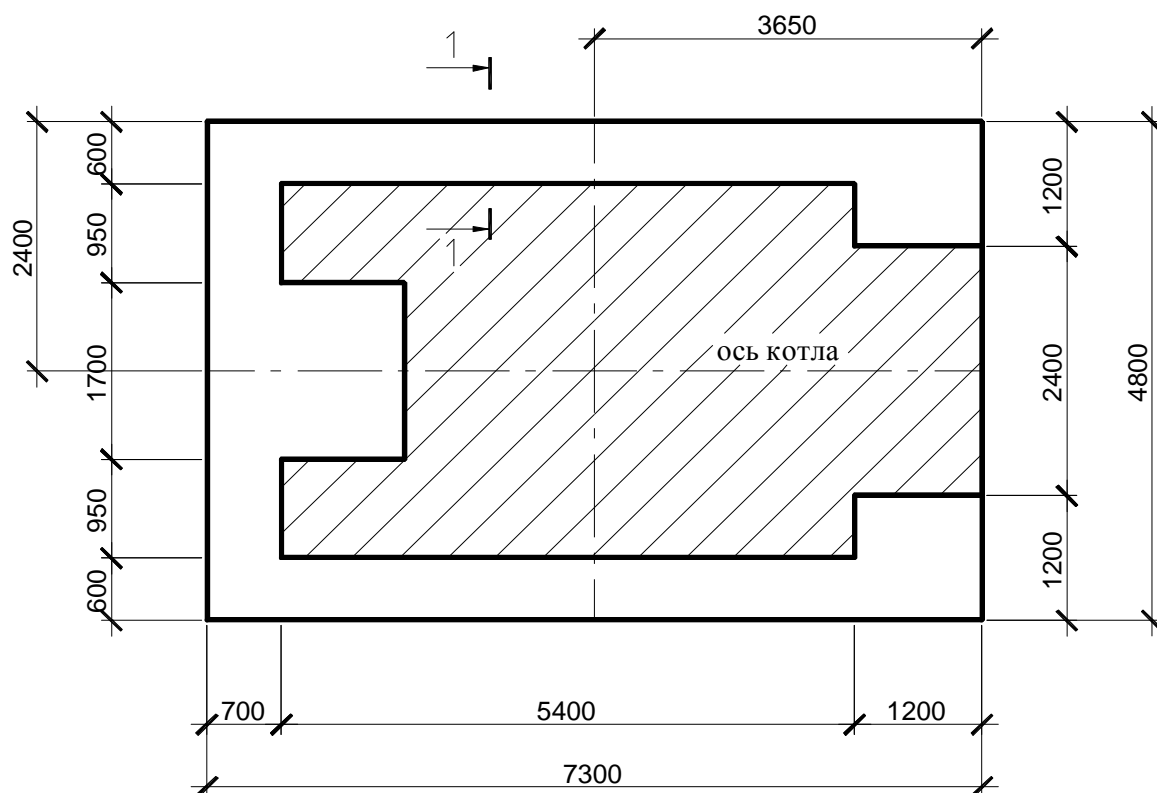
Приняли: по высоте фундамента шпury разметить с шагом 500 мм (рис. 6.1, сечение 1-1), а по периметру установили шаг стержней 300мм;

- 4) бурение шпуров в теле существующего бетона. Шпury бурились на глубину $17,5d_s$ закладываемого арматурного стержня (Ø20 и Ø25), что составило 450 мм. Направление пробуренных шпуров относительно уровня земли – горизонтальное. Шпury бурились диаметром 30 мм;

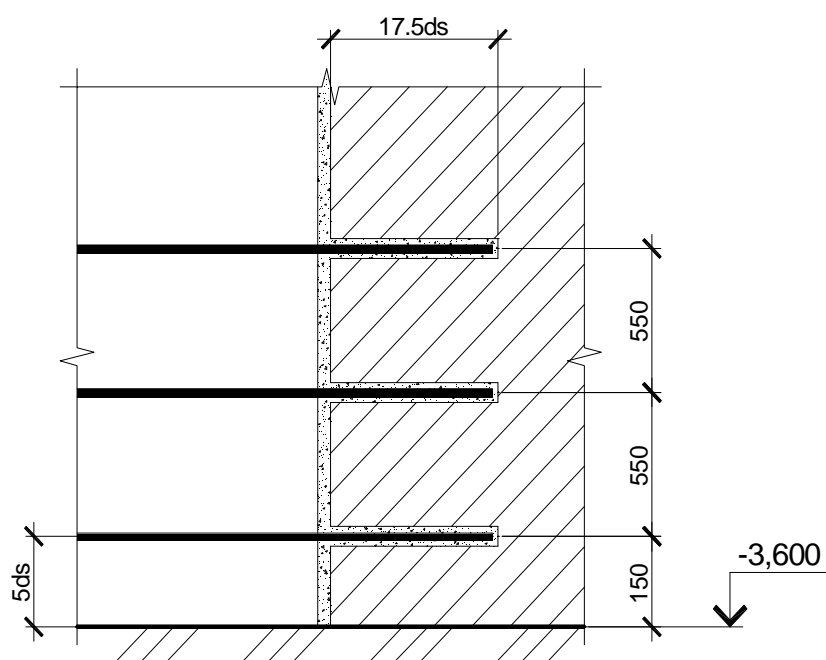
- 5) заготовка анкеров из арматурных стержней серповидного профиля Ø20 и Ø25 A500C;

- 6) заполнение шпуров высоковязким модифицированным акриловым клеем, в состав которого входили специальные добавки, повышающими его адгезионную и когезионную прочность;

- 7) установка опалубки из металлических щитов. Внутренние поверхности щитов, перед заполнением бетоном, обмазывались специальной смесью для предотвращения схватывания металла с бетоном;



1-1





Условные обозначения:  – старый фундамент;
 – новый фундамент.

Рисунок 6.1– Схема реконструкции фундамента

8) установка арматурных стержней. Арматуру устанавливали медленным погружением в шпур, наполненный клеем. Всего установлено стержней $\varnothing 20$ A500C – 311 шт. и $\varnothing 25$ A500C – 216 шт.;

9) для обеспечения проектного положения арматурных стержней устанавливали кольцевые фиксаторы (рис. 6.2, 6.3). Для обеспечения устойчивости пространственной конструкции выпуски установленных анкеров соединялись с вертикально и горизонтально располагаемыми стержнями арматуры с помощью вязальной проволоки. Созданная арматурная конструкция обеспечивала восприятие проектных нагрузок;

10) нанесение акрилового клея без модифицирующих добавок на уже подготовленную поверхность существующего фундамента;

11) укладка бетона в опалубку. На момент укладки подвижность бетона (ОК) составляла 3-4 см. Бетон укладывали слоями толщиной, не превышающей 1,25 длины рабочей части вибратора. Минимальная толщина бетонного слоя составляла 200 мм. Общий объем уложенного бетона составил $61,1 \text{ м}^3$.

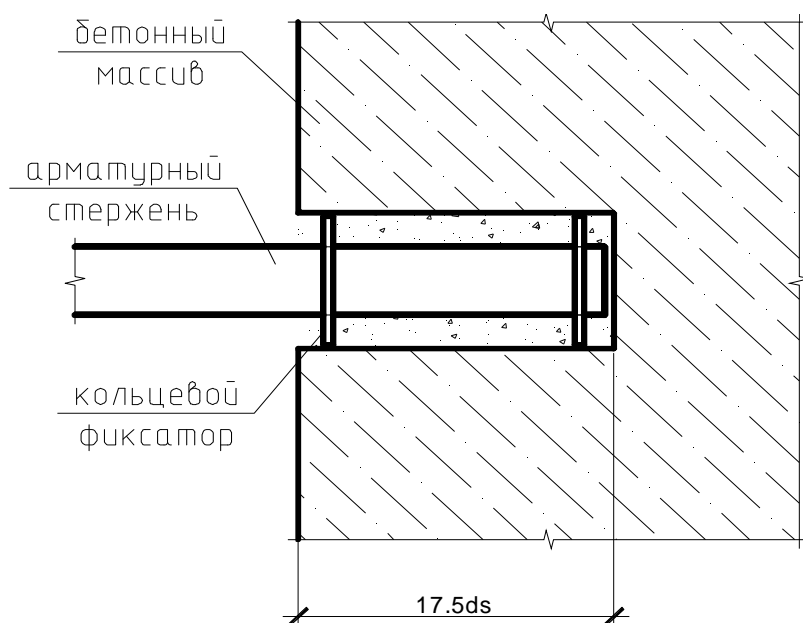


Рисунок 6.2 – Установка арматурного стержня в проектное положение при помощи кольцевого фиксатора

В результате внедрения разработки и сохранения объема существующего фундамента сэкономлено: металла 7,1 т, бетона $83,1 \text{ м}^3$, трудовых затрат 290 чел-дней. Кроме того, применение анкеровки арматуры акриловыми клеями позволяет сократить время введения объекта в эксплуатацию в 7 раз.

II объект – реконструкция жилого дома в г. Запорожье.



Рисунок 6.3 – Внешний вид кольцевого фиксатора на арматурном стержне

В состав реконструкции жилого дома входили работы по увеличению площади поперечного сечения фундамента с последующим увеличением его несущей способности. Обследованием установлено:

- размеры здания, а следовательно и самого реконструируемого фундамента в осях составили $47,0 \times 12,0$ (м);

- фундаменты – ленточные, выполненные из бутового камня. Толщина стен фундамента – 600 мм. Основанием под стены фундамента служит бетонная подушка толщиной 550 мм и шириной 400 мм, считая от внешней грани стены фундамента и размерами в плане $47,8 \times 12,8$ м. Высота фундамента – 1,2 м (рис. 6.4);

- тело фундамента находится в неудовлетворительном состоянии. На площади поверхности фундамента (около 60%) отсутствует межшовный раствор, наблюдается повсеместное разрушение самого бутового камня и размыв кладки, выпадение бута из общей конструкции фундамента.

Таким образом, на основании проведенного обследования установлено: данное состояние фундамента – неудовлетворительное, несущая способность минимальна.

Цель опытно-промышленного внедрения. Восстановить несущую способность ленточного бутового фундамента путем увеличения площади его поперечного сечения. Соединение старого фундамента со свежеложенным бетоном произвести при помощи клеевой анкеровки арматурных стержней. Реконструкцию фундамента проводили в период с 17.09 по 21.09.12 по приведенной схеме (рис. 6.5).

Технологический процесс усиления фундамента проходил следующим образом:

1) бетонную подушку и поверхность бутового фундамента очистили от грунта, мусора и пыли. Произвели забутку мест, образовавшихся в результате выпадения камня;

2) выполнили разметку шпуров под установку арматуры (рис. 6.4). Согласно представленной схеме, шпуров располагаются вдоль всего периметра фундамента в 1 ряд с шагом 300 мм;

3) в бетонной подушке пробурили вертикальные шпуров (рис. 6.6) на глубину ~ 400 мм, что составляет не менее $17,5d_s = 17,5 \times 20 = 350$ мм и диаметром 30 мм;

4) произвели заготовку арматурных стержней в количестве 1180 шт.;

5) шпуров заполнили модифицированным акриловым клеем. Клей изготавливали на строительной площадке. Заливали клей самотеком;

6) арматурные стержни $\varnothing 20$ А500С устанавливали вертикально, медленным погружением в шпуров заполненные клеем;

7) для обеспечения проектного положения арматурных стержней устанавливали кольцевые фиксаторы (рис. 6.3). После набора клеем проектной прочности, установленные стержни соединялись с горизонтально располагаемыми стержнями арматуры с помощью вязальной проволоки. Устойчивость изготовленной конструкции обеспечивали анкера заделанные в бутую кладку фундамента акриловыми клеями (рис. 6.7);

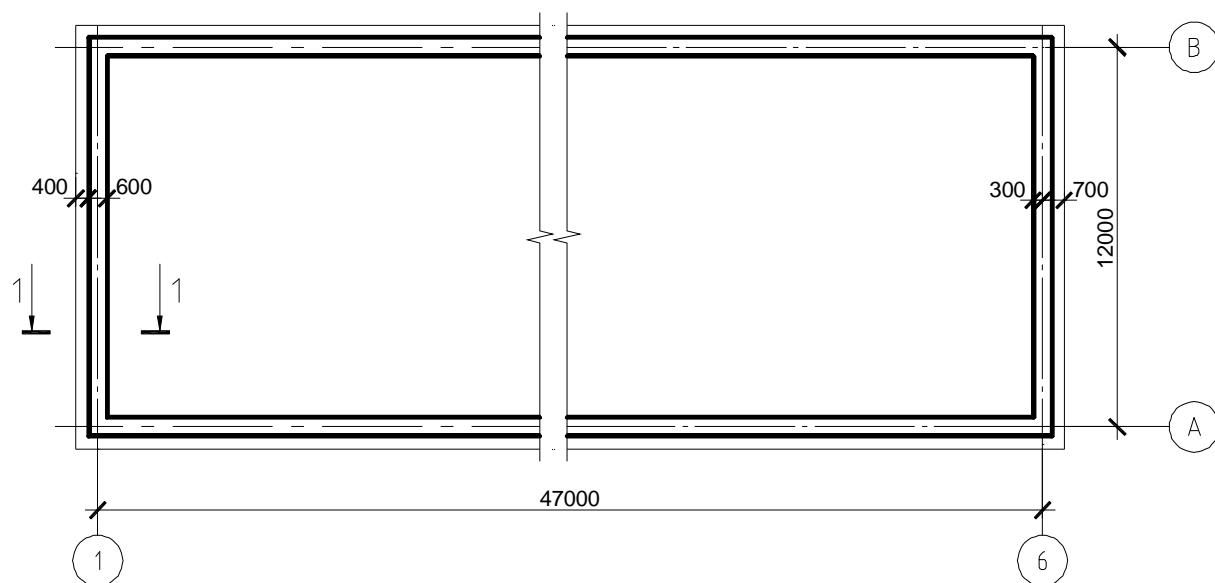
8) опалубку устанавливали из готовых деревянных щитов, следуя требованиям технических условий;

9) поверхность бетонной подушки фундамента покрыли обычным акриловым клеем, содержащим только акриловый полимер и наполнитель в виде кварцевого песка;

10) укладку тяжелого бетона подвижностью (ОК) 3 – 4 см выполняли слоями с последующим уплотнением вибратором. Толщина уплотняемого слоя колебалась от 200 мм до 600 мм. Общий объем уложенного бетона в опалубку составил $47,2 \text{ м}^3$;

11) через 72 часа или 3-е суток произвели разопалубку конструкции (рис. 6.9).

Наблюдения, которые продолжаются до настоящего времени за поведением фундаментов и соединений железобетонных элементов, работающих под нагрузкой, указывают на целостность анкерных соединений (рис. 6.8).



1-1

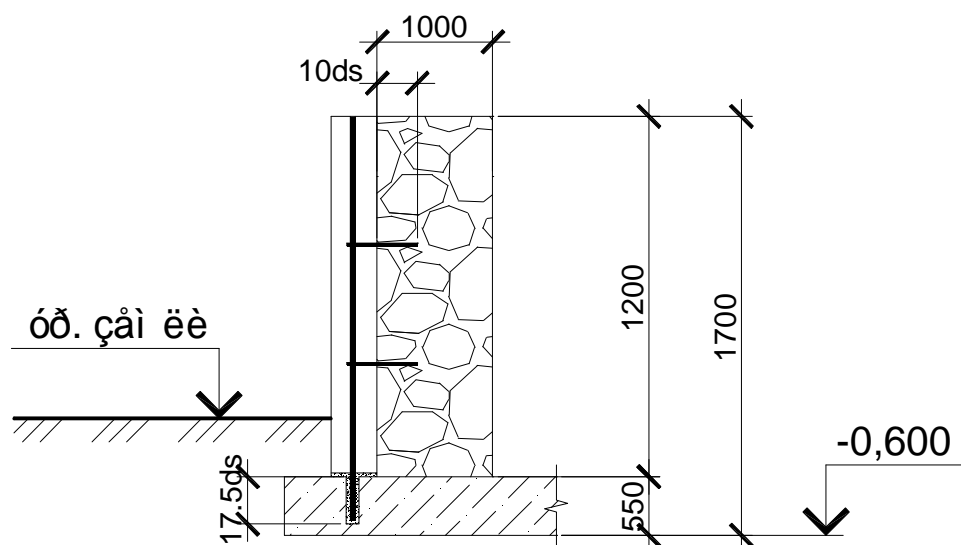


Рисунок 6.4 – Схема ленточного фундамента реконструируемого жилого дома

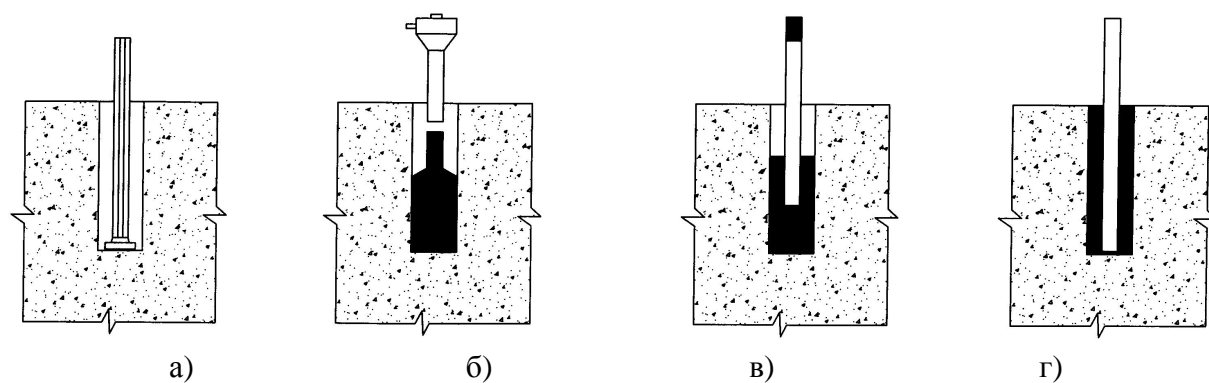


Рисунок 6.5 – Установка арматурных стержней: а – бурение шпуров; б – заливка акрилового клея в шпур; в – установка арматурного стержня в шпур; г – установка арматурного стержня в проектное положение

а)



б)



Рисунок 6.6 – Пример реконструкции и усиления фундамента (установка арматурных стержней в пробуренные шпуры).



Рисунок 6.7 – Пример реконструкции и усиления фундамента (установка арматурных стержней в пробуренные шпуры и обеспечение устойчивости)



Рисунок 6.8 – Пример реконструкции и усиления фундамента (наблюдение за фундаментом)



Рисунок 6.9 – Пример реконструкции и усиления фундамента (разопалубка конструкции)

В результате проведенных работ по реконструкции и усилению фундамента с применением клеевых анкерных соединений достигнуто значительное сокращение расхода бетона, металла и трудовых затрат.

6.2 Другие области применения акриловых клеев в строительстве

Новой областью использования клеевых соединений металлов на основе синтетических полимеров являются строительные конструкции, в частности строительство мостов [180].

К клеям и клеевым соединениям для стальных мостовых конструкций предъявляются следующие требования:

- прочность при статических и динамических нагрузках;
- способность отверждаться без нагревания и при минимальном давлении;

- простота подготовки поверхности под склеивание;
- стойкость к воздействию переменных температур;
- малая чувствительность прочности соединения к колебаниям толщины клеевого шва.

Некоторые типы разработанных акриловых клеевых составов удовлетворяют указанным требованиям, так как отверждаются без нагревания и в случае применения наполнителя обеспечивают устойчивые клеевые соединения к действию температур от -30 до +80 °С [181].

Эффективным является применение акриловых составов для склеивания металла при ремонте стальных трубопроводов для газо- и водоснабжения без их демонтажа. Акриловыми клеями можно приклеивать металлические капсюли, поддерживающие электрокабели, непосредственно к каменным или бетонным стенам без использования специальных стоек [182]. Предложено приклеивать металлические фасонки к древесине при изготовлении крупногабаритных деревянных балок [183].

Достоинством данных клеев является возможность варьирования соотношения мономерной и полимерной части (порошка), включающих окислительно-восстановительную систему, в допустимом диапазоне концентраций без значительного изменения адгезионных и когезионных параметров [42; 45; 184-187]. Это имеет важное практическое значение, поскольку в условиях приготовления клея (особенно в строительных условиях) бывает весьма трудно определить точное количество компонентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардашов Д. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. Полимерные клеи / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. – М. : Химия, 1983. – 256 с.
2. Кардашов Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. – М. : Химия, 1980. – 288 с.
3. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – М. : Химия, 1969. – 320 с.
4. Кардашов Д. А. Синтетические клеи / Д. А. Кардашов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 504 с.
5. Технология пластических масс / под ред. В. В. Коршака. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : Химия, 1976. – 608 с.
6. Басин В. А. Адгезионная прочность / В. А. Басин. – М. : Химия, 1981. – 125 с.
7. Адгезия, клеи, цементы, припои / под ред. Н. Дебройна, Р. Гувинка ; пер. с англ. А. Л. Козловского. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1954. – 582 с.
8. Абрамзон А. А. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. Е. Боброва, Л. П. Зайченко и др. / под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. – Л. : Химия, 1984. – 392 с.
9. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А. Ф. Николаев. – Ленинград : Химия, 1964. – 779 с.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 304 с.
11. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
12. Берлин А. А. Принципы создания композиционных полимерных материалов / А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, В. Г. Ошмян, Н. С. Ениколов. – М. : Химия, 1990. – 510 с.
13. Клеи и герметики / под ред. Кардашова Д. А. – М. : Химия, 1978. – 197 с.
14. Справочник по пластическим массам / под ред. Катаева В. М. – М. : Химия, 1975. – 568 с.
15. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен; пер с нем. П. М. Валецкого / под ред. Л. С. Эфроса. – Л. : Ленинградское отделение Госхимиздата, 1962 – 964 с.

16. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт; пер. с англ. Е. А. Маслова; под ред. Г. Е. Заикова. – М. : Мир, 1988. – 446 с.
17. Андреева А. В. Основы физико-химии и технологии композитов / А. В. Андреева. – М. : Изд-во журнала «Радиотехника» ИПРЖР, 2001. – 301 с.
18. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс / Л. Ковачич; пер. со словац. И. В. Холодовой под ред. А. С. Фрейдина. – М. : Химия, 1985. – 240 с.
19. Клеевые соединения древесины и бетона в строительстве / Л. Н. Шутенко, В. З. Клименко, Ю. Д. Кузнецов и др. – Киев : Будівельник, 1990. – 136 с.
20. Баженов Ю. М. Прочность и деформативность клеевых соединений на основе метилметакрилата / Ю. М. Баженов, Н. Г. Матков, В. Я. Тянь // Жилищное строительство. – Харьков : ХИИГХ, 1981. – № 12. – С. 19-20.
21. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А. Ф. Николаев. – Ленинград : Химия, 1964. – 779 с.
22. Барг Э. Й. Технология синтетических пластических масс / Э. Й. Барг, под ред. С. Н. Ушакова. – Ленинград : Госхимиздат, 1954. – 656 с.
23. Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
24. Достижения в области создания и применения в промышленности клеев / под ред. Петровой А. П. – М. : МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1983. – 184 с.
25. Белый В. А. Адгезия полимеров к металлам / В. А. Белый, Н. И. Егоренко, Ю. М. Плесневский. – Минск : Наука и техника, 1971. – 287 с.
26. Забашта В. Ф. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения / В. Ф. Забашта, Г. А. Кривов, В. Г. Бондарь. – К.: Техника, 1993. – 160 с.
27. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения / Ж.-Ж. Вильнав; пер. с фр. Л. В. Синегубовой; под ред. Г. В. Малышевой // Мир материалов и технологий. – М. : Техносфера, 2007. – 384 с.
28. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия / И. Л. Кнунянц и др. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – Т1. – 623 с.
29. Козлов В. В. Исследование возможности усиления железобетонных конструкций с помощью эпоксидных клеев на действие кратковременных динамических нагрузок : дисс. ... канд. техн. наук / В. В. Козлов. – М. : МИСИ, 1969. – 220 с.

30. Козловский А. Л. Клеи и склеивание / А. Л. Козловский // Новое в жизни, науке, технике. – М. : Знание, 1976. – № 6. – 64 с. – Серия: Химия.
31. Микульский В. Г. Сцепление и склеивание бетона в сооружениях / В. Г. Микульский, Л. А. Игонин. – М. : Стройиздат, 1965. – 127 с.
32. Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания / А. В. Поциус; пер. с англ. Ю. А. Гаращенко; под ред. Г. В. Комарова. – СПб : Профессия, 2007. – 376 с.
33. Handbook of composites / ed. by G. Lubin. – NY. : Van Nostrand Reinhold, 1982. – 786 p.
34. Christensen R. M. Mechanics of composite materials / R. M. Christen. – NY etc. Wiley, 1979. – 348 p.
35. Polymer engineering composites / ed. by M. O. W. Richardson. – London. : Applied science publishers Ltd, 1977. – 568 p.
36. Вацулик П. Химия мономеров / П. Вацулик. – М. : Издательство иностранной литературы, 1960. – 735 с.
37. Благонравова А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А. А. Благонравова, А. И. Непомнящий – М. : Химия, 1970. – 248 с.
38. Берлин А. А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кафели, Ю. М. Сивергин. – М. : Химия, 1983. – 232 с.
39. Лосев И. П. Химия синтетических полимеров / И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. – М. : Химия, 1971. – 617 с.
40. Гарбуз А. О. Акриловые клеи повышенной термостойкости / А. О. Гарбуз, С. М. Золотов // Проблемы и перспективы ресурсосбережения в жилищно-коммунальном хозяйстве: материалы междунар. науч.-техн. конф. – Харьков : ХГАГХ, 1996. – С. 25-28.
41. Золотов М. С. Опыт применения клеевых соединений в строительстве / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, Н. А Псурцева, В. В. Душин. – Харьков : ХИИКС, 1985. – 98 с.
42. Золотов С. М. Акриловые клеи для усиления, восстановления и ремонта бетонных и железобетонных конструкций / С. М. Золотов. // Будівельні конструкції: зб. наук. праць.– Киев : НДІБК, 2003. – Вип. 59. – С. 440-447.
43. Гарбуз А. О. Анкерные соединения на акриловых клеях с повышенной адгезионной прочностью / А. О. Гарбуз // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: материалы IV Укр. науч.-техн. конф. – Харьков : ХНАГХ, 1998. – С. 12-14.

44. Золотов С. М. Технологические свойства акриловых клеев / С. М. Золотов // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Днепропетровск : ПГАСА, 2010. – Вып. 56. – С. 183-187.

45. Золотов С. М. Зависимость адгезионных свойств акриловых клеев от их состава / С. М. Золотов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: материалы VIII Междун. науч.-техн. интернет-конф. – Харьков : ХНАГХ, 2008. – С. 12-14.

46. Золотов С. М. Композиция на основе акриловых полимеров для ремонта и восстановления бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений / С. М. Золотов // Материалы и изделия для ремонта и строительства: междун. сб. науч. тр. – Новосибирск : НГАУ, 2007. – С. 165-168.

47. Золотов С. М. Влияние различных факторов на вязкость акриловых клеев / С. М. Золотов // Строительство, материаловедение, машиностроение: сб. науч. трудов. – Днепропетровск : ПГАСА, 2005. – Вып. 35. Ч. 1. – С. 234-242.

48. Золотов С. М. Зависимость времени отверждения акриловых клеев от различных факторов / С. М. Золотов // Современные технологии в промышленности строительных материалов и стройиндустрии: материалы международного конгресса. Вестник БГГУ им. Шухова научн.-теор. – 2003. – Журнал № 5. Ч.1 – С. 48-52.

49. Акрилова композиція для кріплення анкерних болтів / Шутенко Л. М., Волювач С. В., Золотов С. М., Волювач В. С., Золотова Н. М. Пат. № 88250 Україна, опубл. 25.09.2009, Бюл. № 18.

50. Полімерна композиція / Шутенко Л. М., Волювач С. В., Золотов М. С., Золотов С. М., Волювач В. С. Пат. № 19417 Україна, опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

51. Сополімерна самотвердіюча композиція для кріплення анкерних болтів у бетоні / Шутенко Л. М., Волювач С. В., Золотов М. С., Золотов С. М., Волювач В. С., Скрипник О. С. Пат. № 47560 Україна, опубл. 10.02.2010, Бюл. № 3.

52. Співполімерна самотвердіюча композиція / Шутенко Л. М., Волювач С. В., Золотов М. С., Золотов С. М., Волювач В. С., Тарутина О. С. Пат. № 45427 Україна, опубл. 10.11.2009р. Бюл. № 21.

53. Самотвердіюча клейова композиція / Шутенко Л. М., Волювач С. В., Золотова Н. М., Золотов С. М., Волювач В. С. Пат. № 70687 Україна, опубл. 15.10.2004 р. Бюл. № 10.

54. Марек О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка; пер. с чеш. В. А. Егорова; под ред. Г. А. Носаева. – М. : Химия, 1966. – 319 с.
55. Баженов Ю. М. Бетонополимеры / Баженов Ю. М. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.
56. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон; пер. с англ. И. Г. Абидора; под ред. З. М. Зорина, В. М. Муллера. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
57. Вакула В.Л. Физическая химия адгезии полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. Притыкин. – М. : Химия, 1984. – 224 с.
58. Торкатюк В. И. Склеивание старого бетона с новым / В. И. Торкатюк, Н. М. Золотова // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – Киев : Техника, 2002. – Вып. 42. – С. 92-98.
59. Ткаченко Р. Б. Кратковременная длительная и усталостная прочность арматурных стержней класса А500С акриловыми клеями: дисс. канд. техн. наук: 05.23.01 / Р. Б. Ткаченко. – Харьков, 2009. – 170 с.
60. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
61. Каргин В. А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1967. – 231 с.
62. Adhesion and adhesives / ed. by N. A. De Bruyne and R Houwink. – NY. : Elsevier, 1982. – 517 p.
63. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С. С. Воюцкий. – М. : Ростехиздат, 1960. – 244 с.
64. Григорьев Г. А. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности / Г. А. Григорьев, В. Я. Киселев, В. С. Копытин. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 72 с.
65. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смачивания / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 416 с.
66. Каргин В. А. Исследование смачиваемости твердой поверхности полимерами / В. А. Каргин и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1959. – Т. 1. – С. 1074-1079.
67. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: наука и технологии / Э. Кинлок; пер. с англ. А. Б. Зильбермана; под ред. Л. М. Прыткина. – М. : Мир, 1991. – 484 с.
68. Липатов Ю. С. Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – Киев : Наукова думка, 1972. – 196 с.

69. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – 384 с.
70. Москвитин Н. И. Склеивание полимеров / Н. И. Москвитин. – М. : Лесн. пром-сть, 1968. – 304 с.
71. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания / Н. И. Москвитин. – М. : Лесн. пром-сть, 1974. – 191 с.
72. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения смесей полимеров / Ю. С. Липатов // Украинский Химический журнал. – 2002. – Т. 68. № 7/8. – С. 7-11.
73. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1984. – 344 с.
74. Дерягин Б. В. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова. – М. : Академия наук СССР, 1949. – 256 с.
75. Зимон А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 351 с.
76. Зимон А. Д. Адгезия пыли и порошков / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1976. – 431 с.
77. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
78. Griffith A. A. Fundamentals of Adhesion and Interfaces / A. A. Griffith // Phil. Trans. Roy. Soc, A 221, 1921. – P. 163.
79. Иоффе А.Ф. Механические и электрические свойства кристаллов / А. Ф. Иоффе – т. 1. – Л. : Наука, 1974. – 327 с.
80. Зайцев Ю. С. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наукова думка, 1990. – 200 с.
81. Бартенев Г. М. Физика и механика полимеров / Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев. – М. : Высшая школа, 1983. – 391 с.
82. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) / А. А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – ISSEP, 1995. – №1. – С. 57-65.
83. Липатов Ю. С. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов: в кн. «Синтез и исследование полимеров» / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1965. – С. 56-63.

84. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова думка, 1980. – 260 с.
85. Гауптман З. Органическая химия / З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане. – М. : Химия, 1979. – 832 с.
86. Композиционные материалы / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; под. общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тернопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с.
87. Крепление оборудования к готовым фундаментам / Л. Н. Шутенко, М. С. Золотов, Ю. М. Смолянинов, Р. А. Спиранде и др. – Харьков : ХИИКС, 1982. – 60 с.
88. Микульский В. Г. Склеивание бетона / В. Г. Микульский, В. В. Козлов. – М. : Стройиздат, 1965. – 240 с.
89. Лисенко В. А. Защитно-конструкционные полимеррастворы в строительстве / В. А. Лисенко. – Киев : Будівельник, 1985. – 136 с.
90. Золотов С. М. Жизнеспособность акриловых клеев / С. М. Золотов // Баштові споруди: матеріали, конструкції, технології: Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури. – Макіївка : ДДАБА, 2005. – Вип. 2005-8 (56). – С. 74-79.
91. Грабак Ф. Исследование реакции между перекисью бензоила и диметиланилина в растворах : дис. ... канд. хим. наук. / Ф. Грабак. – М., 1955. – 201 с.
92. Buck M. Polymethacrylate (PMMA) / M. Buck – Kunststoffe. – 1987. – № 10. – S. 1012-1016.
93. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона; пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1980. – 420 с.
94. Григорьев А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
95. Воробьев В.А. Технология полимеров / В. А. Воробьев, Р. А. Андрианов. – М. : Высшая школа, 1980. – 304 с.
96. Микульский В. Г. Строительные материалы / В. Г. Микульский, В. Н. Куприянов, Г. П. Сахаров. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2000. – 536 с.
97. Лосев И. П. Практикум по химии высокомолекулярных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М. : Госхимиздат, 1962. – 289 с.

98. Коршунов М. А. Синтез и применение глицидилметакрилата. Тематич. Обзор / М. А. Коршунов, В. С. Михлин. – М. : Химия, 1979. – 80 с. – Серия: Промышленность синтетического каучука.
99. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, З. А. Кочнова. – М. : Химия, 1981. – 584 с.
100. Ошкая В. Я. Ангидридная конденсация / В. Я. Ошкая. – Рига : Зинатне, 1973. – 204 с.
101. Петрова А. П. Клеящие материалы / А. П. Петрова / под ред. Е. Н. Каблова, С. В. Резниченко. – М. : ЗАО Редакция журнала «Каучук и резина» (К и Р), 2002. – 196 с. – 134 с.
102. Бадалян В. Е. Производство и применение поливинилбутираля / В. Е. Бадалян, Ю. П. Кулешова. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 18 с.
103. Берней И. И. Технология асбоцементных изделий / И. И. Берней, В. М. Колбасов. – М. : Стройиздат, 1985. – 243 с.
104. Мидлман С. Течение полимеров; пер. с англ. С. Мидлман; под ред. А. Я. Малкина. – М. : Мир, 1971. – 259 с.
105. Ровкина Н.М. Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов / Н. М. Ровкина, А. А. Ляпков. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 104 с.
106. Marek O. Akrilové polymery / O Marek, M. Tomka. – Praha. : Stàtnì nakladatelstyì technìcke literatury, 1964.– 313 s.
107. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан; пер. с англ. Я. С. Выгодского и Т. М. Фрунзе; под ред. В. В. Коршака. – М. : Мир, 1984. – 614 с.
108. Иржак В. И. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства) / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. – М. : Химия, 1979. – 248 с.
109. Структура и свойства полимерных материалов / под ред. А. К. Малмейстера. – Рига.: Зинатне, 1979. – 222 с.
110. Федоров В. В. Теория оптимального эксперимента / В. В. Федоров. – Л.: Наука, 1981. – 386 с.
111. Яковлев К. П. Математическая обработка результатов измерений / К. П. Яковлев. – М., 1958. – 383 с.
112. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
113. Структурные особенности полимеров: сб. науч. тр. / под ред. Ю.С. Липатова. – Киев : Наукова думка, 1978. – 160 с.

114. Сагалаев Г. В. Модель наполненной системы. Свойства модельной системы / Г. В. Сагалаев // Наполнители полимерных материалов: материалы семинара. – М. : МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1969. – С. 18-30.

115. Симонов-Емельянов И. Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров / И. Д. Симонов-Емельянов, В. Н. Кулезнев, Л.З. Трофимичева // Пластические массы: науч.-техн. журнал. – 1989. – № 1. – С. 19-22.

116. Кристен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристен; пер. с англ. А. И. Бейля и Н. П. Жмудя; под ред. Ю. М. Тернопольского. – М. : Мир, 1982. – 334 с.

117. Скрипник Е. С. Изменение когезионных свойств в наполненной акриловой клеевой композиции / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов, М. С. Золотов // Унитех 11: сб. докл. межд. науч. конф., Техн. университет, 18-19 ноября, г. Габрово. – Габрово, 2011. – С. 421-425.

118. Золотов М. С. Физико-химические свойства модифицированных акриловых клеев / М. С. Золотов, А. О. Гарбуз, С. В. Волювач, В. Е. Гарбуз // Повышение эффективности и надежности систем городского хозяйства: сб. науч. тр. – Киев : ИСИО, 1995. – С. 130-132

119. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А. Б. Геллера и др.; под ред. Б. Э. Геллера. – М. : Машиностроение, 1988.

120. Скрипник Е. С. Поверхностное натяжение в системе энергетических характеристик акриловых клеев / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – Х.: ХНАГХ, 2011. – Вып. 97. – С. 66-73.

121. Скрипник Е. С. Изменение поверхностной энергии в связующем акриловой композиции / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Коммунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – Харьков : ХНАГХ, 2011. – Вып. 99. – С. 474-478.

122. Contact Angle, Wettability and Adhesion / C. Della Volpe et al, Vol. 4 ; K.L. Mittal ed. – The Netherlands, Utrecht: VSP, 2006 – P. 79-99.

123. Devries R.L. Testing of Adhesive / R.L. Devries. P.R. Bergmeir // Handbook of Adhesive Technology. – Nev-York, 1994. – P. 104-111.

124. Kovačič Ľ. Lepenie kovov a plastov / Ľ. Kovačič. – Bratislava : ALFA, 1980. – 392 s.

125. Lowe G.B. Structural adhesives and compounds for use in construction industry / G.B. Lowe // Adhesive Age, 16(12) / 1984. – P. 4-45.

126. Matthews F. L. Composite materials : engineering and science / F.L. Matthews, R. D. Rawlings. – Boca Ration.: Woodhead publishing limited, 1999. – 470 p.

127. Morra M. Polymer Interfaces and Emulsions / M. Morra, C. Della Volpe, S. Siboni – New York: Marcel Dekker, 1999 – P. 559.

128. Munse M. Kleben bei tiefen Temperature / M. Munse // Dauzeitung, 12, 1982. – S. 651-654.

129. Slack T.K. Trends in the use of adhesives in construction / T. K. Slack. – Adhesive Age, № 17 (3). – 1984. – P. 17-21.

130. Accu dyne test [Electronic resource] / Diversified Enterprises, Claremont. NH – 2009. – Access: http://www.accudynetest.com/liquid_attributes.html, free. – Title from screen.

131. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Избранные труды / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

132. Ицкович С. М. Технология заполнителей бетона / С. М. Ицкович, Л. Д. Чумаков, Ю. М. Баженов. – М. : Высш. шк., 1991. – 272 с.

133. Мэтьюз Ф. Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэтьюз, Р. Ролингс // Мир материалов и технологий. – М. : Техносфера, 2004. – 407 с.

134. Скрипник Е. С. Определение расстояния между частицами наполнителя различной крупности в акриловых клеях / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Городской электротранспорт, электроснабжение и освещение городов: материалы XXXVI научно-технической конференции преподавателей, аспирантов и сотрудников Харьковской национальной академии городского хозяйства, 24-26 апреля, г. Харьков. – Харьков : ХНАГХ, 2012. – Ч. 2. – С. 146-148.

135. Игонин Л. А. Ремонт поврежденного бетона в сооружениях с использованием полимерных материалов / Л. А. Игонин // Технология и механизация гидроизоляционных работ промышленных, гражданских и энергетических сооружений: тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ. – Л., 1982. – С. 40-41.

136. Petrie E. M. Handbook of Adhesives and Sealants / E. M. Petrie. – NY : McGraw-Hill, 2000. – 902 p.

137. Скрипник Е. С. Влияние физико-механических факторов на адгезионные свойства акриловых клеев / Е. С. Скрипник, С. М. Золотов // Применение пластмасс в строительстве и городском хозяйстве: материалы IX Межд. науч.-техн. интернет-конференции, 25 ноября – 25 декабря, г. Харьков. – Харьков : ХНАГХ, 2009. – С. 22-24.

138. Гуль В. Е. Прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.; Л.: Химия, 1964. – 228 с.
139. Козлов П. М. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой / П. М. Козлов. – М. : Химия, 1966. – 364 с.
140. Композиционные материалы: разрушение и усталость / под ред. Л. Браумана. – М. : Мир, 1978. – Т. 5. – 483 с.
141. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М. : Химия, 1978. – 310 с.
142. Композиционные материалы / под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев : Наукова думка, 1985. – 592 с.
143. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг, пер. с англ. под ред Ю. К. Гордовского. – М. : Химия, 1979. – 770 с.
144. Золотов С. М. Влияние вида нагружения на прочность и деформативность образцов акриловых клеев / С. М. Золотов // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса : Зовнішрекламсервіс, 2012. – Вып. 47. – С. 116-121.
145. Золотов С. М. Влияние кратковременного и длительного нагружения на прочность и деформативность акрилового клея / С. М. Золотов // Науково-методичний журнал «Вісник Сумського національного аграрного університету». – Суми : Університетська книга, 2007. – Вип. 12(12). – С. 120-124.
146. Золотов С. М. Прочность и деформативность улучшенных составов акриловых клеев для соединения элементов строительных конструкций / С. М. Золотов // сб. науч. тр. «Строительство, материаловедение, машиностроение» – Днепропетровск: ПГАСА, 2012. – Вып. 65. – С. 227-233.
147. Золотов С. М. Модель деградации акриловых клеев / С. М. Золотов // Зб. наук. праць ЛНАУ. – Луганськ : ЛНАУ, 2004. – №49/52. – С. 315-321.
148. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений / А. С. Фрейдин. – М. : Химия, 1981. – 270 с.
149. Петрова А. П. Поведение клеевых соединений при воздействии эксплуатационных факторов / А. П. Петрова, И. В. Семенычева. – М. : ОНТИ ВИАМ, 1986. – 54 с.
150. Кардашов Д. А. Полимерные клеи: Создание и применение / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. – М. : Химия, 1983. – 256 с.
151. Карягин А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А. В. Карягин, Г. А. Кривенцова. – М. : Наука, 1973. – 174 с.

152. Zolotov M. S. Technology of at anchor bolts embedment into concrete by acrylic glues / M. S. Zolotov, O. Y. Suprun // European Applied Sciences. – Stuttgart, 2014. – № 5. – P. 81-83

153. Бабаев В. Н. Технология закрепления в бетон арматурных стержней серповидного профиля класса А500С акриловыми клеями / В. Н. Бабаев, М. С. Золотов, А. Х. Дауд // Комунальне господарство міст: наук.-техн. зб. – Харьков : ХНУМГ, 2014. – Вип. 112. – С. 9-16.

154. Професійний електроінструмент. Каталог продукції фірми BOSH. – 2012. – 416 с.

155. Профессиональное строительное оборудование. Каталог фирмы HILTI. – 2013. – 262 с

156. Drilling tools. Catalogue. – Poland: Gonar, 2008. – 120 s.

157. Воздвиженский Б. И. Современные способы бурения скважин / Б. И. Воздвиженский, А. К. Сидоренко, А. Л. Скортеков. – М. : Недра, 2006. – 246 с.

158. Ряшенцев Н. П. Ручные электрические машины ударного действия / Н. П. Ряшенцев и др. – М. : Недра, 2002. – 192 с.

159. Золотов М. С. Технические средства образования скважин в бетоне для заделки анкеров с помощью клеев / М. С. Золотов, Л. А. Нохрина // Комунальное хозяйство городов: науч.-техн. сб. – Киев : Техніка, 1997. – Вып. 10. – С. 81-84.

160. Хрулев В. М. Прочность и долговечность клеевых соединений в строительных конструкциях и деталях / В. М. Хрулев. – М. : Стройиздат, 1961. – 134 с.

161. Нейбер Г. Концентрация напряжений. – М. – Л. : Гостехиздат, 1947. – 204 с.

162. Золотов М. С. Экспериментальные исследования анкерных соединений на эпоксидном клее / М. С. Золотов // Водоснабжение, канализация, гидротехнические сооружения. – Киев : Будівельник, 1971. – Вып. XVI. – С. 68-71

163. Мулин Н. М. Об исследовании сцепления арматуры с бетоном // Методика лабораторных исследований деформации и прочности бетона, арматуры и железобетонных конструкций / Н. М. Мулин. – М. : НИИЖБ, 1962. – С. 103-107.

164. Скляр В. А. Прочность и расчетные характеристики анкерных болтов на модифицированных акриловых клеях: дисс.... кандидата техн. наук: 05.23.01 / В. А. Скляр. – Харьков, 2003. – 159 с.

165. Ткаченко Р. Б. Кратковременная длительная и усталостная прочность арматурных стержней класса А500С акриловыми клеями: дисс.... кандидата техн. наук: 05.23.01 / Р. Б. Ткаченко. – Харьков, 2009. – 170 с.
166. Холмянский М. М. Методика экспериментальных исследований сцепления арматуры с бетоном // Методика лабораторных исследований и прочности бетона, арматуры и железобетонных конструкций / М. М. Холмянский. – М. : ВНИИЖБ, Госстройиздат, 1962. – С. 46-52.
167. Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений / Ю. В. Линник. – М. : Физматгиз, 1958. – 102 с.
168. Макеев А. И. Погрешности тензометрии при прочностных испытаниях летательных аппаратов.: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.01 / А. И. Макеев. – Харьков, 1978. – 144 с.
169. Митропольский А. К. Техника статических вычислений / А. К. Митропольский. – М. : Физматгиз, 1961. – 152 с.
170. Рушимский Л. З. Элементы теории вероятности / Л. З. Рушимский. – М. : Наука, 1970. – 202 с.
171. Золотов М. С. Прочность и деформативность клеевой анкеровки арматурных стержней / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, В. В. Душин // X Всесоюзная конференция по бетону и железобетону. – Киев, 1988. – С. 80-86.
172. Шутенко Л. Н. Опыт применения клеевых соединений в строительстве / Л. Н. Шутенко, М. С. Золотов, В. В. Душин, Н. А. Псурцева. – Харьков, 1985. – 98 с.
173. Бетонные и железобетонные конструкции. Основные положения: ДБН В.2.6-98-2009.
174. Негматов С. С. Адгезионные и прочностные свойства полимерных материалов и покрытий на их основе / С. С. Негматов, Ю. М. Евдокимов, Х. У. Седыков. – Ташкент : Изд-во при ФАН Узбекской ССР, 1979. – 168 с.
175. Термопласты конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тросянской. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
176. Хрулев В.М. Прочность клеевых соединений / В. М. Хрулев. – М. : Стройиздат, 1973. – 80 с.
177. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики (применение в строительстве) / В. М. Хрулев, под ред. Д. А. Кардашова. – М. : Высшая школа, 1970. – 368 с.
178. Золотов М. С. Соединение бетонных и железобетонных элементов акриловыми клеями / М. С. Золотов, Н. А. Псурцева, В. В. Душин – Харьков : НТО Стройиндустрии, 1989. – 72 с.

179. Фам Минь Ха. Длительная прочность и напряженно-деформированное состояние анкеровки арматурных стержней периодического профиля акриловыми клеями: дисс.... кандидата техн. наук: 05.23.01 / Фам Минь Ха. – Харьков, 2000. – 162 с.

180. Шилдз Дж. Клеящие материалы: справочник / Дж. Шилдз – М. : Машиностроение, 1990. – С. 368.

181. Золотов М. С. Крепление оборудования к готовым фундаментам / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, Ю. М. Смолянинов, Р. А. Спиранде, Б. Ю. Паги. – Харьков : НТО Стройиндустрия, 1982. – 57 с.

182. Александрян Э. Я. К вопросу применения синтетических клеев в строительных конструкциях / Э. Я. Александрян // Всесоюзная конференция по клеям и технологии склеивания: труды конф. – Таллин, 1986. – С. 42-44.

183. Золотов М. С. Клеевые соединения древесины и бетона в строительстве / М. С. Золотов, Л. Н. Шутенко, В. З. Клименко, Ю. Д. Кузнецов, И. Т. Черкасский. – Киев : Будівельник, 1990. – 136 с.

184. Морковская Н. Г. Технология безанкерного крепления оборудования и инженерных коммуникаций акриловыми композициями : дис. ... канд. техн. наук / Н. Г. Морковская. – Харьков, 1999. – 118 с.

185. Zolotov S. Compositions on the basis of acrylic polymers for repairing cement – concrete pavements and reinforced concrete bridge structures / S. Zolotov, L. Shutenko, M. Zolotov // 1-st Polish Road Congress «Better roads – better life» Warsaw, October 4-6, 2006. – P. 443-450.

186. Zolotov S. Strength and deformation of acrylic glues under temporary and permanent static loading / S. Zolotov // Proceedings of the 3rd International Conference on Dynamics of Civil Engineering. – Slovak Republic, Zilina, 2005. – P. 123-126.

187. Золотов С. М. Инновационные материалы на основе акриловых полимеров для восстановления и ремонта конструкций объектов строительства и транспорта / С. М. Золотов // Инновационные технологии диагностики, ремонта и восстановления объектов строительства и транспорта: сб. науч. тр. – Днепропетровск : ПГАБА, 2004. – Вып. 30. – С. 192-196.

Наукове видання

ЗОЛОТОВ Сергій Михайлович

**АКРИЛОВІ КЛЕЇ ДЛЯ З'ЄДНАННЯ
БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ**

(Російською мовою)

МОНОГРАФІЯ

Відповідальний за випуск *В. С. Шмуклер*

Редактор *З. І. Зайцева*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

Дизайн обкладинки *Г. А. Коровкина*

Підп. до друку 05.10.2015 р.
Друк на ризографі.
Тираж 300 пр.

Формат 60x84/16
Ум. друк. арк. 10,8
Зам. №

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Революції, 12, Харків, 61002
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 4705 від 28.03.2014 р.